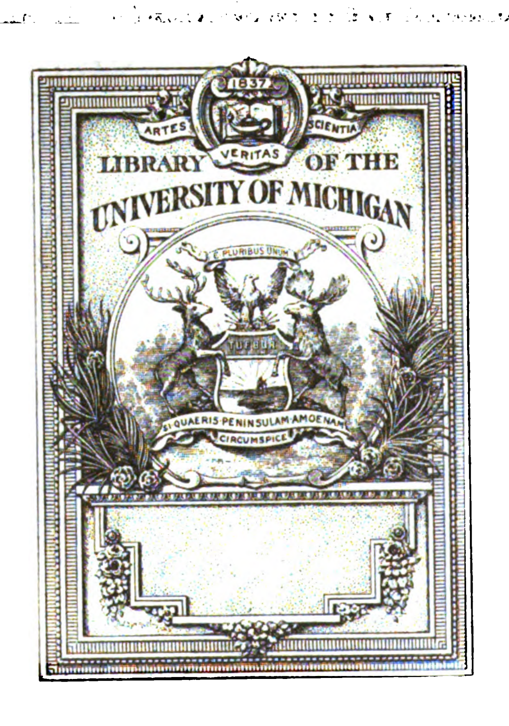

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



KOLLOIDCHEMISCHE BEIHEFTE

(ERGÄNZUNGSHEFTE ZUR KOLLOID-ZEITSCHRIFT)

Monographien zur reinen und angewandten Kolloidchemie

herausgegeben von

DR. WO. OSTWALD
Privatdozent an der Universität Leipzig

BAND IV
(1912—1913)
Mit 78 Abbildungen im Text
und 7 Tafeln



DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1913

INHALTS-VERZEICHNIS

(Ein Autoren-Register befindet sich am Schluß dieses Bandes)

Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie.

(Vortrag, gehalten auf der 84. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte zu Münster 1912.)

Von Wolfgang Ostwald (Leipzig).

Ich habe die Aufgabe erhalten, Ihnen in kurzen Zügen über die neuere Entwicklung der Kolloidchemie zu berichten. Schon einmal ist Ihnen auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte von sehr berufener Seite Bericht erstattet worden über den Entwicklungszustand dieser verhältnismäßig jungen Wissenschaft. Im Jahre 1906 schilderte Ihnen R. Zsigmondy die Fortschritte, welche die Kolloidchemie insbesondere der Erfindung der damals drei Jahre alten Ultramikroskopie verdankte, und Wo. Pauli gab Ihnen einen auch heute interessant zu lesenden Ueberblick speziell über die Erscheinungen jener Kolloide, aus denen wir die Lebewesen zusammengesetzt finden. Es erhebt sich unmittelbar die Frage, ob denn schon heute, nur sechs Jahre nach jener Sitzung, die Kolloidchemie bereits wieder derartige Fortschritte aufzuweisen hat, daß eine erneute Schilderung ihres Entwicklungsstandes hinreichend interessant erscheint.

Ich glaube, diese Frage mit gutem Gewissen bejahen zu dürfen. Es ist in den letzten sechs Jahren eine geradezu überwältigende Fülle von experimentellen Tatsachen und theoretischen Gesichtspunkten auf dem Gebiete der Kolloidchemie zutage gefördert worden. Die Literatur wird fast „unangenehm" umfangreich. Die Zahl und die Mannigfaltigkeit kolloidchemischer Anwendungen in Wissenschaft und Technik ist verwirrend groß. Die neu auftauchenden Beziehungen zwischen Kolloidchemie und anderen Wissensgebieten sind teilweise wirklich überraschend. Wer hätte z. B. daran gedacht, daß die allgemeine Kolloidchemie neue und vielversprechende Gesichtspunkte liefern könnte für die Beurteilung von Problemen der kosmischen Physik, für

die Charakteristik von Wolken und Regen? Was hat anscheinend die Kolloidchemie mit der Metallurgie oder etwa mit der Systematik der Mineralien zu tun? Oder aber mit der Theorie und Therapie von Krankheiten wie Oedem und Nephritis? Diese willkürlich hervorgehobenen Beispiele von Anwendungen der Kolloidchemie demonstrieren ihre zweifellos großartige Fruchtbarkeit und die erstaunliche Breite ihrer Entwicklung. Es sind aber insbesondere die letzten sechs Jahre kolloidchemischer Forschung, die eine solche Entwicklung gezeitigt haben.

In der Tat ist die Hauptschwierigkeit beim Versuch einer kurzen Darstellung dieser neueren Ergebnisse nicht der Mangel, sondern die Fülle des Berichtenswerten. Hinzukommt, daß die kolloidchemische Forschung auch im Augenblick ihr Tempo keineswegs verlangsamt hat. Meine Aufgabe nimmt also die Gestalt an, Ihnen gleichsam eine Momentphotographie des augenblicklichen Entwicklungsstandes der Kolloidchemie zu geben. Ich spreche nicht in rhetorischem Sinne, wenn ich Sie bitte, Nachsicht zu haben, falls mein geistiges Objektiv nicht scharf und umfassend genug sein sollte, um diese Aufgabe in der wünschenswerten Annäherung zu lösen. —

Trotzdem die kolloidchemische Literatur heute mehrere Tausende von Nummern zählt, trotzdem vielleicht schon ein Dutzend von Lehrbüchern über dieses Gebiet vorhanden ist, trotzdem ist eine der häufigsten Fragen in wissenschaftlichen Diskussionen über diese Gegenstände auch noch heute: Was ist eigentlich ein Kolloid? Die Tatsache der Häufigkeit dieser Fragestellung sowie die zweite, daß in den wenigsten Lehrbüchern eine kurze, elementare Antwort auf diese Frage gegeben wird, ermuntert mich zu dem Versuche, gleich zu Anfang meines Berichtes auf diesen prinzipiellen Gegenstand etwas näher einzugehen. Die Beantwortung dieser Frage ist gleichbedeutend mit einem Eingehen auf die neuere Entwicklung zunächst der Theorie des kolloiden Zustandes und ich glaube, daß Sie finden werden, daß in der Tat erst die neuere Kolloidchemie imstande gewesen ist, mit befriedigender Kürze und Sicherheit diese Frage zu beantworten.

I.

Für Th. Graham war der kolloide Zustand durch eine besondere Beschaffenheit des betreffenden Stoffes bedingt, die wir heute etwa als eine spezielle chemische Struktur dieser Stoffe bezeichnen würden. Es ist dies das übliche Verfahren, das für irgendeine Eigentümlichkeit eines Stoffes stets dann seine „chemische“ Be-

schaffenheit verantwortlich macht, wenn für diese Eigenschaft keinerlei sonstige gesetzmäßige Beziehungen bekannt sind. Th. Graham spricht von einer „Anlagerung“ und „besonderen Anordnung der Moleküle bei kolloiden Stoffen“, und erwägt die Möglichkeit, „ob die Grundlage des kolloiden Zustandes nicht in Wirklichkeit der zusammengesetzte Charakter des Moleküls sein möge“. Aus dieser noch recht unbestimmten Auffassung entwickelte sich allmählich die etwas klarere, welche den Kolloidzustand als eine Erscheinungsform betrachtete, die vielleicht am nächsten unserem heutigen Begriffe der Allotropie kommt. Ebenso wie Sauerstoff elementar oder als Ozon auftreten kann, existierten auch z. B. Kieselsäure und Gold kristalloid und kolloid. Auch dies ist eine vorwiegend chemische Definition des Kolloidzustandes. Sie führte dazu, die kolloiden Lösungen mit den gewöhnlichen molekularen Lösungen zu identifizieren, mit dem einzigen Vorbehalt, daß in kolloiden Lösungen das Gelöste eben in einem besonderen allotropen, aber immer noch molekularen Zustande enthalten war. Diese Anschauung hat noch bis in die neueste Zeit Vertreter gefunden. Man kann aber nicht sagen, daß die Definition: Kolloide sind besonders strukturierte Molekularmodifikationen der Stoffe, eine besonders tiefe Erkenntnis vermittelt, selbst dann, wenn man diese Auffassung durch Strukturformeln veranschaulicht.

Gleichzeitig mit dieser Entwicklung der chemischen Auffassung des Kolloidzustandes erstand eine Reihe von Untersuchungen, die zu einer anderen, wie man sagte, physikalischen Definition des Kolloidzustandes führte. Diese letztere Auffassung griff zurück auf Erscheinungen, die lange vor den Graham'schen Untersuchungen schon bekannt waren, nämlich auf die Eigentümlichkeiten von Aufschlämmungen oder Suspensionen feiner Teilchen. Insbesondere die Agrikulturchemiker wußten, daß solche Aufschlämmungen ganz besondere Eigenschaften erlangten, sowie die Teilchen genügend fein waren. Solche Aufschlämmungen hielten sich Wochen und Tage lang. Sie zeigten optische Eigentümlichkeiten wie Opaleszenzfarben, koagulierten bei Zusatz von Elektrolyten usw. Dies alles waren aber Eigenschaften, die auch an vielen Kolloiden beobachtet werden konnten. Der Schluß lag nahe, daß in kolloiden Lösungen nicht eine besondere chemische Modifikation, sondern ebenfalls nur ein Zustand hoher mechanischer Zerteilung vorlag, und daß daher Kolloide nichts anderes seien als feine Suspensionen. Es ist von großem Interesse, daß die ersten systematischen Erforscher des kolloiden Goldes B. J. Richter und M. Faraday diese oder doch eine

sehr verwandte Meinung als fast selbstverständlich aussprachen. Diese physikalische Auffassung des Kolloidzustandes, wie sie z. B. sehr früh von Wilhelm Ostwald, am energischsten und konsequentesten von C. Barus und E. A. Schneider, G. Bredig und anderen ausgesprochen wurde, entwickelte sich allmählich zu der Auffassung von der Heterogenität kolloider Lösungen, im Anschluß an den Begriff der Phase, wie er durch die Arbeiten von W. Gibbs allmählich vielfach in den Mittelpunkt physikalisch-chemischer Betrachtungen gebracht worden war. Analog wie etwa eine Aufschwemmung eines unlöslichen Stoffes als ein Zweiphasensystem oder als heterogen bezeichnet wurde, während man die Auflösung eines Salzes in Wasser als einphasig oder homogen bezeichnete, behaupteten die Vertreter der physikalischen Auffassung des Kolloidzustandes die Mehrphasigkeit oder Heterogenität kolloider Systeme. Auf der anderen Seite traten die Erörterungen über die Art der chemischen Modifikation kolloider Stoffe zurück vor der entsprechenden Auffassung, gemäß welcher Kolloide „ebenso homogen wären wie echte Lösungen".

Ueberaus lehrreich und interessant ist nun der Verlauf dieser Diskussion, in dem abwechselnd sowohl Bestätigungen für die eine wie für die andere Auffassung beigebracht wurden. Sowie für die eine Auffassung anscheinend ein entscheidendes Kriterium, ein scharfer Unterschied zu den anderen Systemen gefunden wurde, wiesen die Vertreter der anderen Anschauung nach, daß dieses Kriterium auch in ihrem Sinne gedeutet werden konnte. Dies gilt für optische Eigenschaften, wie für das Tyndallphänomen, für die Koagulationserscheinungen, die elektrischen Eigenschaften usw. Eine scheinbare Entscheidung brachte schließlich die Ultramikroskopie herbei, indem sie ad oculos demonstrierte, daß wenigstens ein großer Teil der bekanntesten Kolloide ohne jede Frage heterogen war in phasentheoretischem Sinne. Allerdings beseitigte auch die ultramikroskopische Untersuchung nicht die wichtige Frage, an welcher Stelle, bei welcher Feinheit der Zerteilung nun der Begriff der Mehrphasigkeit aufhörte und der der Homogenität beginnt. Auch die Ultramikroskopie vermochte keineswegs den lange gesuchten scharfen, wesentlichen Unterschied zwischen kolloiden und molekularen Lösungen anzugeben. Hinzukam, daß auch viele kolloide Systeme existierten, deren optische Eigenschaften eine ultramikroskopische Differenzierung unmöglich machten, trotzdem ihre Heterogenität auf andere Weise durch Dialyse, Filtration usw. unzweifelhaft erwiesen war. Weiterhin wurden immer mehr Stoffe bekannt, die sowohl in kolloider als auch in

molekularer Lösung auftreten konnten, z. B. das Kochsalz, und schließlich fanden sich ganze Serien von Systemen, die je nach den Herstellungsbedingungen kolloide wie molekulare Eigenschaften, sowie die interessantesten Uebergangserscheinungen zeigen konnten (Sulfide).

Die damalige Sachlage läßt sich diagrammatisch vielleicht folgendermaßen charakterisieren. Man wußte, daß kolloide Systeme enge

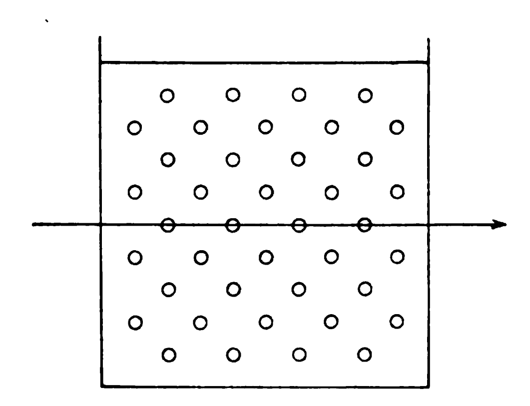


Beziehungen hatten sowohl zu den sogenannten mechanischen Zerteilungen als auch zu den echten molekularen Lösungen. Das Bestreben der „Chemiker" unter den Kolloidforschern war nun, die Kolloide begrifflich hinüberzuziehen, einzuordnen nach rechts unter die homogenen Systeme, das der „Physiker" umgekehrt die Einbeziehung der Kolloide unter die heterogenen Systeme.

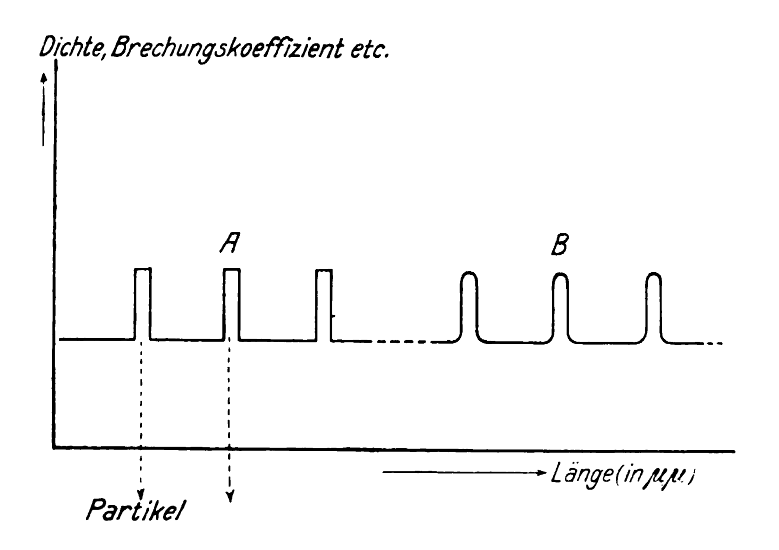
Die Tatsache, daß dieser Streit über die Zugehörigkeit der Kolloide streng genommen nie zu einem Austrag gekommen, sondern heute noch unentschieden geblieben ist, zeigt deutlich, daß beide Parteien Recht und Unrecht hatten, oder daß, anders ausgedrückt, die Problemstellung falsch war. Es ist einfach nicht möglich, scharfe Unterschiede oder gar Gegensätze zwischen diesen drei Klassen von Systemen aufzustellen, da es sich nämlich um eine völlig kontinuierliche Reihe von Erscheinungen handelt. Die Aufgabe besteht vielmehr umgekehrt zunächst in dem Auffinden und dem Hervorheben der Gemeinsamkeiten aller dieser Systeme und sodann erst in einer deduktiven Einteilung der ganzen Serie, nicht aber auf Grund qualitativer, sondern auf Grund quantitativer Variationen, des Faktors nämlich, welcher allen diesen Gebilden gemeinsam ist. Diese Aufgabe zu lösen, hat sich nun die neuere sogenannte Lehre von den dispersen Systemen bemüht.

Die allgemeine Definition eines dispersen Systems oder Dispersoids ist die „eines Gebildes von periodisch im Raum diskontinuierlichen Eigenschaften". Ich bitte, diese etwas abstrakt klingende Definition erläutern zu dürfen. Denken Sie sich, Sie könnten mit einer Art nadelförmiger Sonde die Eigenschaften feststellen, welche irgendeine grobe Suspension, z. B. von Quarz, in Wasser aufweist, wenn man einen geradlinigen Schnitt durch ein solches System legt, genauer, wenn man zwei sich irgendwie kreuzende Flächenschnitte hin-

durchlegt. Denken Sie sich nun die Variationen der Werte irgendeiner physikalischen oder chemischen Eigenschaft graphisch darge-



stellt, wie Sie sie auf einem solchen Schnitt finden würden. Als Abszisse hätten Sie die Längendimension in einer Richtung des Raumes, als Ordinate den Wert, die Größe der betreffenden Eigenschaft. Nehmen wir z. B. die Dichte einer Quarzsuspension. Dann finden Sie — ich zeichne natürlich in vergrößertem Maßstabe —,



daß auf einem solchen Schnitt die Dichte periodisch größere Werte annimmt, nämlich dann, wenn unsere Sonde gerade ein Quarzpartikelchen trifft. Dasselbe gilt für den Brechungskoeffizienten, für das

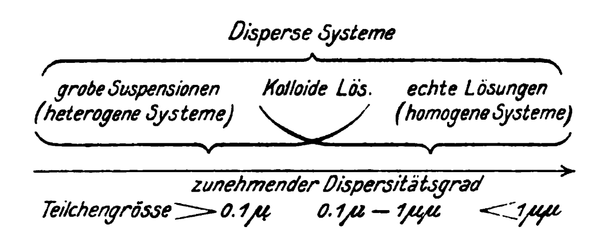
Molekulargewicht, die elektrischen Eigenschaften usw. Ein völlig gleichartiges periodisches Variieren findet — wenigstens bei isotropen Teilchen — nach allen Richtungen des Raumes statt. Ob dabei die Variation der betreffenden Eigenschaft so scharf eintritt, wie sie bei A gezeichnet ist, oder aber auch hier etwas stetiger wie bei B, ist eine Frage, die für jede Eigenschaft eine verschiedene Lösung haben wird. Bei der Dichte z. B. wird die periodische Variation sehr wahrscheinlich richtiger durch die Zeichnung B, d. h. mit abgerundeten Ecken dargestellt[1]).

Gebilde, in denen derartige periodische Variationen der Eigenschaften im Raume[2]) auftreten, nennen wir also disperse Systeme oder Dispersoide.

Es ist nun außerordentlich wesentlich für diesen Begriff disperser Systeme, daß er keinerlei Bestimmung enthält weder über die Art, noch insbesondere auch über die Anzahl von Eigenschaften, welche gleichzeitig resp. in unserem Fall gleichräumig periodisch variieren. Bringen Sie z. B. Quarzpulver in ein Medium von gleicher Dichte und gleichem Brechungskoeffizienten, so ist das System nicht mehr dispers in bezug auf diese beiden Eigenschaften, wohl aber immer noch dispers in bezug auf seine chemischen, elektrischen, thermischen usw. Eigenschaften. Ja, es gibt sogar disperse Systeme, die vorwiegend aus einer einzigen Energieart bestehen, z. B. die Elektronenströme, wie sie in manchen der neueren Strahlungen vorliegen. Dies sind rein elektrische Dispersoide, d. h. periodisch im Raum auftretende Häufungen elektrischer Energie. Solche Systeme sind darum besonders interessant, weil sie den maximalen Zerteilungszustand aufweisen, den elektrische Energie überhaupt annehmen kann. Handelt es sich um solche maximale Diskontinuitäten rein chemischer Energie, so spricht man von Atomen; bei gleichzeitiger Variation von elektrischen und chemischen Eigenschaften nennt man die maximal dispersen Quanten Ionen; eine andere gemeinschaftliche Gruppe maximaler periodischer Diskontinuitäten nennt man Moleküle usw. Es geht daraus hervor, daß der Begriff der Dispersität u. a. viel allgemeiner ist als der der Heterogenität resp. der Phasenbegriff. Man pflegt ein System erst dann zweiphasig zu nennen, wenn ein ganzes Bündel von physikalischen und chemischen Eigenschaften gleichzeitig oder gleichräumig einen steilen Abfall seiner Werte zeigt.

Offenbar gehören nun alle drei Klassen: grobe Suspensionen, kolloide Lösungen und molekulare Lösungen zu diesen dispersen Sy-

stemen. Auch eine echte oder molekulare Lösung ist offenkundig dispers, z. B. in bezug auf chemische oder elektrische Eigenschaften. Es können mit anderen Worten unter diesen Begriff alle drei Klassen



zusammengefaßt werden, und alle Grenzstreitigkeiten zwischen den einzelnen Gebieten fallen auf diese Weise sofort weg. Die allen drei Klassen gemeinsame Variable ist die Länge der räumlichen Periode ihrer Eigenschaften, mit anderen Worten bei typisch mehrphasigen Systemen die Teilchengröße, allgemeiner gesprochen der Zerteilungs- oder Dispersitätsgrad, und zwar nimmt dieser zu in der Richtung nach rechts (siehe Diagramm), d. h. er ist am größten in molekular- und iondispersen Systemen.

Es liegt nun natürlich ein praktisches Bedürfnis vor, zwischen den genannten drei Gruppen von dispersen Systemen zu unterscheiden, und man könnte das z. B. tun, indem man Klassen nach Zehnerpotenzen des Dispersitätsgrades einteilte. Zweckmäßiger erscheint es aber, diejenigen Werte des Dispersitätsgrades als Grenzwerte zu benutzen, bei denen trotz völlig kontinuierlichen Wachstums dieses Faktors andere Eigenschaften sich sprungweise ändern. Ein solcher Wert liegt z. B. bei einer Teilchengröße von 0,1 μ. Hier hört die mikroskopische Sichtbarkeit auf, die Teilchen sedimentieren nicht mehr spontan; auf der anderen Seite beginnt hier das Auftreten von Koagulationsphänomenen usw. Man pflegt willkürlich hier die untere Grenze kolloider Systeme zu setzen. Als obere Grenze kann man den Wert von 1 μμ annehmen. Systeme von höherem Dispersitätsgrad sind auch ultramikroskopisch nicht mehr differenzierbar, diffundieren und dialysieren mit merklicher Geschwindigkeit, verändern Gefrier- und Siedepunkt ihres Mediums usw. 5 μμ ist der geschätzte Durchmesser eines Stärkemoleküls, 0,1 μμ der eines Gasmoleküls.

Solange man ultramikroskopisch noch die einzelnen Teilchen eines Kolloids unterscheiden kann, oft dazu noch in Brown'scher Bewegung, ist man berechtigt, von einer Mehrphasigkeit oder

Heterogenität der Kolloide zu sprechen. In diesem Sinne sind auch die Grenzen gewählt, so daß wenigstens typische Kolloide als mehrphasig oder heterogen auch im Gibbs'schen Sinne bezeichnet werden können.

Wir sind nun imstande, die anfangs gestellte Frage: „Was sind Kolloide?" nach den neueren Ergebnissen der theoretischen Kolloidchemie zu beantworten: Kolloide sind disperse heterogene Systeme von einem Dispersitätsgrade zwischen 1 und 100 $\mu\mu$. Sie gehen stetig über in gröber disperse Gebilde (grobe Dispersionen) und in höher disperse Systeme (molekular- und iondisperse Lösungen). Auf die experimentelle qualitative Analyse und Unterscheidung dieser drei Dispersoidklassen kann ich hier leider nicht eingehen[3]).

Die endgültig angenommene Auffassung von der Heterogenität typischer Kolloide gestattet aber noch weitere Konsequenzen zu ziehen. Betrachten wir zunächst nur zweiphasige Systeme, so sind offenbar sehr verschiedenartige Dispersoide möglich je nach der Formart der beiden Phasen. In einem flüssigen Medium oder, wie man heute sagt, Dispersionsmittel kann die zerteilte oder disperse Phase sowohl aus festen Partikelchen als auch aus flüssigen Tröpfchen oder gasförmigen Bläschen bestehen. Wir erhalten so Suspensionen, Emulsionen und Schäume. Haben die Systeme kolloiden Dispersitätsgrad, d. h. eine Teilchengröße zwischen 1 und 100 $\mu\mu$, so nennt man die besonders wichtigen ersten zwei Gruppen Suspensoide und Emulsoide. Kolloides Gold ist z. B. ein Suspensoid; Gelatine, Eiweiß- und Seifenlösungen usw. gehören zu den Emulsoiden, wie unter anderem daraus hervorgeht, daß man diese Systeme zu zwei flüssigen Schichten koagulieren kann. Es leuchtet ein, daß eine Verschiedenheit der Formart der dispersen Phase für die Eigenschaften des ganzen Dispersoids von großer Wichtigkeit sein kann. In der Tat sind rein induktiv und empirisch zwei Klassen kolloider Lösungen unterschieden worden, deren Unterschiede weitgehend auf solche der Formart der dispersen Phase zurückgeführt werden können, insofern als sie Suspensoiden und Emulsoiden entsprechen. Freilich darf man nicht glauben, wie dies öfters irrtümlich geschieht, daß die Formart der dispersen Phase allein erschöpfend solche Systeme charakterisiert[4]). Von weiteren Faktoren, welche die Eigenschaften der Kolloide mit flüssigem Dispersionsmittel bestimmen, ist insbesondere der wechselnde Solvatationsgrad, und in engster Beziehung hiermit der wechselnde Zustand der elektrischen Ladung der dispersen

Phase zu nennen. Es ist auch ersichtlich, daß der Begriff der Formart überhaupt ganz verschwindet bei molekulardispersen Systemen[5].

Die Lehre von der dispersen Heterogenität der Kolloide führt aber noch zu einigen wichtigen Erweiterungen des Erscheinungsgebietes kolloidchemischer Forschung. Es liegt nahe anzunehmen, daß auch Dispersoide mit anderem als flüssigem Dispersionsmittel bemerkenswerte Eigenschaften aufweisen werden, falls ihr Dispersitätsgrad die für Kolloide charakteristischen Werte erreicht. Bei einem gasförmigen Dispersionsmittel und fester disperser Phase hätten wir Gebilde wie Rauch, kondensierende Metalldämpfe, kosmischer Staub und so fort. Bei flüssiger disperser Phase ergeben sich Nebel, wie wir sie z. B. im kritischen Gebiete, ferner aber auch in der Atmosphäre als Wolken und Regen vor uns haben. Bei festem Dispersionsmittel erscheint der wichtigste Fall die Einlagerung ebenfalls fester Partikel. Die ganze Petrographie und Metallurgie arbeitet mit solchen festen Dispersoiden von allerverschiedenstem Dispersitätsgrade. Ferner gehören hierher Rubinglas, gefärbtes Steinsalz und andere Mineralien, die von kolloidem Silber gefärbten Photohaloide, ferner vermutlich die Leuchtsteine, anorganische und organische Ultramarine resp. Schwefelfarbstoffe usw. Auf molekulardispersem Gebiete schließen sich hieran die festen Lösungen van't Hoff's. Auch bei flüssiger und gasförmiger disperser Phase und festem Dispersionsmittel ergeben sich wichtige und interessante Dispersoide. Es sei nur an die flüssigen Einlagerungen in vielen Mineralien und an die Serie: Okklusions-, Inklusions- und Kristallisationswasser erinnert.

Es steht außer Frage, daß diese Erweiterung des Kolloidbegriffs auch auf nichtflüssige Systeme neue vielversprechende Gesichtspunkte zur Beurteilung derselben ergibt. Zum Beispiel sei daran erinnert, daß die allgemeine Kinetik der Entstehung identisch ist bei der Herstellung folgender so verschiedenartiger fester Dispersoide: Rubinglas, Ultramarin, manche organische Schwefelfarbstoffe, Leuchtsteine, Stahlsorten und andere technische Metalle, magnetische Legierungen usw. In allen diesen Fällen ist erst eine Schmelzung, dann eine Abkühlung und darauf wieder ein „Anlassen" bei mittleren Temperaturen zur Erreichung der gewünschten Eigenschaften notwendig. usw. Dieses automatische Sammeln und Einordnen von vorher ganz zusammenhanglosen, isoliert dastehenden Erscheinungen ist gewiß ein gutes Zeichen für die begriffliche Fruchtbarkeit der neueren Kolloidchemie in ihrer Erweiterung zu einer Dispersoidchemie.

Schließlich ergibt die Lehre von den dispersen Systemen noch eine dritte, vielleicht die wichtigste Folgerung. Wenn es wahr ist, daß die für Kolloide charakteristischen Eigenschaften nur eine Konsequenz ihres mittleren ausgezeichneten Dispersitätsgrades sind — und in der Tat ist die neuere Kolloidchemie zu diesem Schluß gekommen —, so muß prinzipiell jeder beliebige Stoff in kolloidem Zustande auftreten können. Denn prinzipiell läßt sich für jeden Stoff ein festes, flüssiges oder gasförmiges Dispersionsmittel ausfindig machen, in welchem derselbe nicht oder nur beschränkt molekulardispers löslich ist, d. h. in dem er in gröberer, ungelöster, insbesondere also auch in kolloider Zerteilung bestehen kann. In der Tat ist auch die Zahl von Stoffen, die in kolloidem Zustande mittlerweile hergestellt worden sind, schon jetzt ungeheuer groß und ganz beliebig zu vermehren. Es ergibt sich also der wichtige Schluß, daß der kolloide Zustand ein allgemein möglicher ist, ebenso etwa wie der kristallinische Zustand, ein Schluß, der auf einem etwas anderen Wege auch von dem russischen Forscher P. P. von Weimarn gezogen und von ihm zuerst mit voller Klarheit ausgesprochen wurde. Die Kolloidchemie ist damit aber, genau genommen, nicht die Lehre von den kolloiden Stoffen, ebensowenig wie etwa die Thermochemie die Lehre von den warmen und kalten Stoffen ist, sondern sie ist die Lehre von einem besonderen Zustand der Stoffe, für den die einzelnen chemischen Individuen nur Beispiele abgeben. Es ist dies eine Neuorientierung der Kolloid-Forschung, die etwa der Erweiterung der Beschreibung der einzelnen radioaktiven Substanzen zu der allgemeinen Wissenschaft der Radioaktivität und Elektronik entspricht. Daß damit für viele angewandte Zwecke eine detaillierte Beschreibung spezieller Kolloidklassen, wie z. B. der Biokolloide, nicht minder wichtig bleibt, braucht kaum besonders betont zu werden.

II.

Ich möchte Ihnen nun über einige der wichtigeren experimentellen Ergebnisse der neueren Kolloidchemie berichten.

An erster Stelle stehen meiner Meinung nach die Untersuchungen, welche sich mit den Uebergangserscheinungen zwischen den verschiedenen Klassen von Dispersoiden: groben Dispersionen, kolloiden, molekular- und iondispersen Systemen beschäftigen. Bei der Aufstellung der Lehre von den dispersen Systemen wurde mit größtem Nachdruck darauf hingewiesen, daß es ungleich viel fruchtbarer er-

scheine, die Uebergänge zwischen diesen Dispersoidklassen zu studieren, statt wie bisher immer wieder zu versuchen, Unterschiede und Gegensätze festzustellen. Es wurde schon damals darauf hingewiesen, was für außerordentlich interessante Kurven man z. B. erhalten müßte, wenn man irgendeine physikalische oder chemische Eigenschaft in ihrer Abhängigkeit vom Dispersitätsgrade studierte, und zwar die ganze Reihe hindurch, von grobdispersen bis zu molekulardispersen Systemen. Das solche Serien von stetig variierendem Dispersitätsgrad hergestellt werden können, ist schon lange von H. Picton und S. E. Linder an Sulfidsolen gezeigt worden. Die oben ausgesprochene Erwartung ist in der Tat nicht getäuscht worden[6]). Insbesondere die schönen Arbeiten von The Svedberg und seinen Mitarbeitern über die Variation der optischen Eigenschaften, ferner auch des Diffusionskoeffizienten mit dem Dispersitätsgrade haben überaus interessante Ergebnisse geliefert. Es zeigte sich z. B., daß die Farbkraft oder allgemeine Absorption kolloiden Goldes ein Maximum erreicht gerade in dem Dispersitätsgebiete, das für Kolloide charakteristisch ist, d. h. daß diese Eigenschaft abnimmt sowohl bei höheren als auch bei geringeren Dispersitätswerten. Es zeigte sich weiterhin, daß der absolute Wert dieser Farbkraft beträchtlich größer ist als selbst die enorme Farbkraft von Anilinfarbstoffen wie etwa Fuchsin. Dies erklärt die Tatsache, daß kolloide Farbreaktionen zu den empfindlichsten analytischen Proben verwendet werden, die wir kennen. Ja, der von Julius Donau gefundene kolloidchemische Nachweis z. B. von Gold und Platin durch kolloide Färbung der Boraxperle oder einer entsprechend präparierten Seidenfaser ist ganz wesentlich empfindlicher sogar selbst als der spektralanalytische Nachweis dieser Stoffe. Ein weiteres überaus interessantes Resultat der Svedberg'schen Untersuchungen ist der Nachweis, daß mit steigendem Dispersitätsgrade die Farbe des kolloiden Goldes immer ähnlicher wird der des Goldions, resp. molekular gelöster Goldsalze mit farblosem Anion. Das Absorptionsspektrum verschiebt sich immer mehr ins Violett und Ultraviolett, wo z. B. Goldchlorid eine charakteristische Absorption besitzt. Es zeigt dies in demonstrativster Weise die Richtigkeit der Annahme, daß in der Tat alle Uebergänge zwischen den Systemen verschiedenen Dispersitätsgrades nicht nur theoretisch, sondern tatsächlich vorhanden sind. Es sei hinzugefügt, daß nach den neuen Untersuchungen von L. Wöhler das höchst kolloide Platin bräunlichrot bis orange aussieht, während gröber kolloides Platin meist violette Farbe hat; auch dies ist offenbar

die bekannte Farbe molekular gelöster Platinsalze mit farblosem Anion. Angeschlossen sei hier gleich eine neuerdings an ziemlich reichem Material aufgestellte Regel, gemäß welcher der Sinn der zahlreichen Farbvariationen, welche kolloide Systeme bei Variationen ihres Dispersitätsgrades zeigen, ein ganz bestimmter ist. In bei weitem der Mehrzahl der Fälle verschiebt sich nämlich das Absorptionsmaximum mit steigendem Dispersitätsgrade nach den kleineren Wellenlängen. Grobkolloide Systeme sehen häufig grün und blau aus und werden violett, rot und gelb bei zunehmend feinerer Zerteilung. Diese Regel gilt auch für viele organische Kolloide z. B. Indikatorfarbstoffe, Indigo usw. Ihr entspricht auch die sogenannte Regel von Nietzki und Schütze. Für Ausnahmen ist mit gutem Erfolge neuerdings eine anisodimensionale Gestalt der dispersen Teilchen herangezogen worden. Natürlich sind auch chemische Einflüsse möglich und vorhanden.

Eine besondere Glanzleistung, zu der die Kolloid- und Dispersoidchemie das Material geliefert haben, sind die experimentellen Untersuchungen von The Svedberg, J. Perrin und anderen über die Brown'sche Bewegung und die räumliche Orientierung sich selbst, d. h. der Schwerkraft überlassener disperser Systeme. Bekanntlich haben M. von Smoluchowski und A. Einstein theoretisch einige Formeln abgeleitet, die nicht nur auf das glänzendste von den genannten Forschern experimentell bestätigt worden sind, sondern die umgekehrt sogar Bestimmungen der sogenannten Avogadro'schen Konstante N mit bisher unerreichter Genauigkeit ermöglicht haben. Es ist wirklich eine Glanzleistung, aus der mikroskopischen Untersuchung z. B. eines Tropfens verdünnter Milch die Zahl der in einem Gramm-Molekül vorhandenen Gasmolekeln zu bestimmen (Deckhuyzen).

Was neu hergestellte besonders interessante Kolloide anbetrifft, so rücken allmählich Sole in nichtwässerigem Dispersionsmittel in den Mittelpunkt des Interesses. Erwähnt seien nur kurz die Paal'schen Benzolosole von Kochsalz, Kaliumchlorid, Jodnatrium usw., ferner die interessanten von C. Amberger hergestellten Metallsole in Lanolin. Auch kolloides Eis ist als Chloroform- und Aetherosol von P. P. von Weimarn und Wo. Ostwald hergestellt worden. Die bekannten organischen Jodlösungen sind ebenfalls kolloidchemisch von J. Amann mit interessanten Resultaten untersucht worden. Als ein neuartiges, auch theoretisch überaus wichtiges Verfahren zur Herstellung wässeriger Metallkolloide ist

das von M. Traube-Mengarini und A. Scala gefundene zu nennen. Diese Forscher konnten einfach durch tagelanges Kochen mit destilliertem Wasser Silber, Gold und sogar Platin in kolloide Lösung überführen. Blei löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur (natürlich unter Luftabschluß) spontan kolloid auf; beim Oeffnen des Versuchsgefäßes entsteht sofort eine Wolke von Bleiweiß. Auch die von mir theoretisch vermutete, von The Svedberg tatsächlich ausgeführte Herstellung von Metallsolen einfach durch Bestrahlung des kompakten Metalls mit ultraviolettem Licht verdient vielleicht eine Erwähnung.

Was die Theorie der Herstellung kolloider Systeme anbetrifft, so sind wir über diese Reaktionsbedingungen weitgehend orientiert worden durch die außerordentlich eingehenden und umfassenden Arbeiten P. P. von Weimarn's. Es würde sehr viel Zeit beanspruchen, falls ich versuchen wollte, Ihnen einen auch nur einigermaßen vollständigen Auszug aus diesen wichtigen Untersuchungen zu geben. Sie betreffen u. a. den Einfluß von Löslichkeit, Konzentration, Rektionsgeschwindigkeit, Uebersättigung, Unterkühlung usw. auf die Herstellung und Stabilität kolloider Systeme verschiedenster Art. Eines der bekanntesten und auch praktisch besonders wichtigen Resultate dieser Untersuchungen ist das sogenannte Weimarn'sche Gesetz der Niederschlagsformen, welches die Abhängigkeit der Form, genauer des Dispersitätsgrades[7]) eines Niederschlags von den Reaktionsbedingungen, speziell der Konzentration der Komponenten angibt. Es zeigte sich nämlich experimentell wie theoretisch, daß ganz allgemein bei mittlerer Konzentration eines gegebenen Reaktionsgemisches die gröbsten Niederschläge, z. B. die größten Kristalle, ausfallen, während das Korn immer feiner, der Dispersitätsgrad immer höher wird sowohl bei steigender Verdünnung als auch in konzentrierteren Lösungen. Man erhält die feinsten z. B. also kolloiden Niederschläge bei den extremen Konzentrationsbedingungen usw., und zwar entstehen bei sehr großen Verdünnungen typische Sole, in sehr konzentrierten Reaktionsgemischen dagegen gallert- und quarkähnliche Systeme[8]).

Auf dem Gebiete organischer, speziell emulsoider und solvatisierter Kolloide sind insbesondere die Eiweißstoffe von kolloidchemischen Gesichtspunkten weiter untersucht worden. Hier ist es vor allen Wo. Pauli, der mit seinen Schülern in zahlreichen ausgezeichneten Arbeiten systematisch eine Frage nach der andern experimentell und theoretisch behandelt. Von den zahlreichen Ergebnissen sei als be-

sonders wichtig die weitgehende Parallelität von elektrischer Ladung des Eiweiß und der Stärke seiner Hydratation hervorgehoben. Im engsten Zusammenhange mit diesen beiden Eigenschaften stehen die innere Reibung der Eiweißsole, die Quellbarkeit fester Gele, das optische Drehungsvermögen usw. Um Ihnen eine Probe zu geben, um was für interessante Dinge es sich hier handelt, sei kurz auf den Einfluß minimaler Elektrolytmengen auf die Quellbarkeit z. B. der Gelatine hingewiesen. Schon K. Spiro und Wo. Ostwald fanden, daß z. B. durch Säurezusatz die Quellbarkeit von Gelatineplatten mächtig gesteigert wurde. Wo. Pauli und R. Chiari konnten aber bei besonders reiner Gelatine zeigen, daß das H-Ion derartig stark auf die Quellbarkeit wirkt, daß man mit zwei Gelatinestreifen sogar den Kohlensäuregehalt des gewöhnlichen Wassers feststellen kann, durch erhöhte Quellung nämlich verglichen mit der geringeren Wasseraufnahme in ausgekochtem destilliertem Wasser.

Auch die Ultramikroskopie ist natürlich nicht stehen geblieben. Es sind neue ultramikroskopische Apparate konstruiert worden von noch größerer Wirksamkeit wie die früheren, z. B. der Kardioid-Kondensor von H. Siedentopf und der Ultrakondensor von F. Jentzsch; letzterer stellt augenblicklich das Maximum der vor allem wichtigen Lichtausnutzung dar. Die Ultramikroskopie ist inzwischen direkt eine der Methoden des Kolloidchemikers geworden, und es wäre sehr zu empfehlen, wenn auch in den gewöhnlichen chemischen Laboratorien z. B. die zur Untersuchung gelangenden Lösungen gelegentlich einmal ultramikroskopisch betrachtet würden. Man kann dabei, wie ich aus eigener Erfahrung weiß, die merkwürdigsten Ueberraschungen erleben.

Was die spezielle Ultramikroskopie anbelangt, so sind in neuerer Zeit von N. Gaidukow, R. Zsigmondy und seinen Schülern usw. auch die Gallerten und die ihnen verwandten Systeme näher untersucht worden. Freilich ist die Deutung dieser Befunde wegen der speziellen optischen Bedingungen in diesen Systemen sehr schwierig.

Schließlich sei ganz kurz noch auf die großen Gebiete der sogenannten Zustandsänderungen der Kolloide, also speziell auf die Adsorptions- und Koagulationserscheinungen eingegangen.

Vom Standpunkt der Lehre von den dispersen Systemen stellt sich eine Adsorption allgemein dar als eine Aenderung in der gleichmäßigen Verteilung der dispersen Phase an irgendeiner Grenzfläche. Bei einer Konzentrationserhöhung an einer solchen Fläche

spricht man von positiver, im anderen Falle von negativer Adsorption. Die Existenz letzterer Erscheinung, die Verdünnung des Dispersoids an einer Grenzfläche, wurde mehrfach bezweifelt, ist aber in letzter Zeit durch die Aufnahme ganzer Konzentrationsfunktionen von Knud Estrup endgültig sichergestellt worden. Insbesondere durch die Untersuchungen H. Freundlich's sind die Adsorptionserscheinungen wieder zu größerer Beachtung gelangt und spielen heute in der Kolloidchemie eine ganz außerordentlich wichtige Rolle. Von besonderem Interesse ist die Frage nach den Kräften, welche diese Konzentrationsänderungen veranlassen. Von H. Freundlich wurde speziell ein Theorem von W. Gibbs und J. J. Thomson zur Erklärung herangezogen, welches u. a. besagt, daß disperse Phasen, welche die Oberflächenspannung stark erniedrigen, die Tendenz haben müssen, in der betreffenden Oberfläche sich anzusammeln. Diese mechanische Adsorption oder Adsorption durch Oberflächenentspannung gilt zweifellos für viele, aber sicher nicht für alle Fälle. Bestimmt ist z. B. nachgewiesen, daß auch eine entgegengesetzte elektrische Ladung von Grenzfläche und disperser Phase zu Konzentrationserhöhung in der Grenzfläche führen kann, und allgemein kann man sagen (Wo. Ostwald), daß jedes beliebige Energiepotential in einer Grenzfläche zu einer positiven Adsorption führen wird, falls durch eine Konzentrationserhöhung dieses Potential herabgesetzt werden kann. Eine besonders interessante Folgerung dieses verallgemeinerten Gibbs'schen Theorems ist die Möglichkeit einer Adsorption auf Kosten strahlender Energie z. B. durch Belichtung. In der Tat ist von J. Amann zuerst, dann von H. Siedentopf u. a. auf Fälle solcher Lichtadsorptionen hingewiesen worden. Wie wichtig eine solche Unterscheidung koordinierter Adsorptionsprinzipien ist, geht z. B. daraus hervor, daß elektrische Adsorption und Adsorption infolge Oberflächenentspannung direkt entgegengesetzt aufeinander wirken. Auch bei den Adsorptionserscheinungen spielt ferner der Dispersitätsgrad sowohl von Adsorbens als auch von Adsorbendum eine außerordentlich wichtige und erst neuerdings in Betracht gezogene Rolle. Von ganz besonderem Interesse sind die Fälle, in denen sowohl Adsorbens als auch Adsorbendum dispers sind, Fälle, bei denen es sich also um die gegenseitige Adsorption zweier kolloider oder kolloider und molekulardisperser Teilchen handelt. Hier treten insbesondere die Erscheinungen auf, die auf das verblüffendste chemischen Additions- und Substitutionsvorgängen ähneln. Als einziger Unterschied zwischen diesen zweierlei Prozessen scheint der Umstand genannt werden zu können, daß man

bei einem chemischen Prozeß unter beliebigen Reaktionsbedingungen stöchiometrisch zusammengesetzte Produkte isolieren kann, was bei den sogenannten Adsorptionsverbindungen voraussetzungsgemäß nicht möglich ist. Freilich ist diese Isolierung zuweilen experimentell nicht durchführbar, und dann laufen beiderlei Erscheinungen völlig ununterscheidbar ineinander über. Ich wünschte, daß bald der Newton kommen möge, der uns zeigt, daß auch hier das Bestreben, Unterschiede und Gegensätze aufzustellen, verfehlt ist, und der die gewaltige Koordination dieser bisher als molekular und chemisch getrennten Erscheinungsgebiete zu einem gemeinschaftlichen Begriffe vornimmt. Kommen muß er!

Koagulationserscheinungen sind dispersoidchemisch charakterisiert durch eine Vergröberung des Dispersitätsgrades bis zu mikro- und makroskopischen Werten. Meist tritt gleichzeitig auch eine Aenderung in der gleichmäßigen Verteilung der dispersen Phase, also eine Flockenbildung und eine Sedimentation resp. Aufrahmung ein; ebenfalls häufig eine Dehydratation. Ihr Gegenteil sind die kolloiden Auflösungen oder Peptisationserscheinungen. Was die Erklärung dieser Phänomene anbetrifft, so hat man vielfach, ähnlich wie bei den Adsorptionserscheinungen, nur in noch viel ausgesprochener Weise, den Fehler gemacht, alle Koagulations- und Peptisationsvorgänge auf ein Prinzip zurückführen zu wollen. So gab und gibt es noch ausschließend elektrische, chemische und mechanische Koagulations- und Peptisationstheorien. Es ist aber einleuchtend, daß auch der Dispersitätsgrad, nicht minder wie etwa die Adsorption, abhängig sein kann von einer ganzen Anzahl von Faktoren, und daß infolgedessen auch verschiedene Koagulations- und Peptisationsprinzipien nebeneinander bestehen müssen. Diese Phänomene sind zweifellos die kompliziertesten Kolloidvorgänge, wie deutlich demonstriert wird z. B. durch die Erscheinungen der sogenannten unregelmäßigen Reihen. Diese bestehen darin, daß nur gemäß der Konzentration z. B. des zugesetzten Elektrolyten ein und dasselbe Kolloid zwei- bis dreimal gefällt und wieder aufgelöst (peptisiert) werden kann. Mit der Entwirrung der Koagulations- und Peptisationsphänomene, zunächst der verhältnismäßig einfacheren Suspensionskolloide haben sich in neuerer Zeit A. Lottermoser, H. Freundlich und andere beschäftigt. Hier sind es vermutlich vorwiegend die elektrischen Eigenschaften der Sole, welche für die Erscheinung verantwortlich zu machen sind. Auch bei den noch viel komplizierteren Eiweißsolen spielt nach Wo. Pauli die elektrische Ladung eine

wichtige Rolle. Man muß sich aber sehr hüten, z. B. in den elektrischen Erscheinungen die einzigen Koagulations- und Peptisationsprinzipien zu erblicken, resp. die Tatsache, daß sich diese Eigenschaften bei den genannten Vorgängen ändern, dazu benutzen, in diesen möglicherweise ganz sekundären Veränderungen die Hauptvariable der Koagulations- und Peptisationserscheinungen zu erblicken. Ein großer Mangel, der bisher noch fast allen Koagulationsstudien anhaftet, besteht in der Kennzeichnung dieser Prozesse durch Koagulations- und Peptisations*punkte*. Tatsächlich sind aber Koagulationen und Peptisationen nie plötzlich verlaufende Vorgänge, sondern brauchen etwa wie viele organische chemische Reaktionen Zeit. Man kann sie also nicht durch *eine* Konzentrationsangabe und *eine* Zeitangabe charakterisieren, sondern nur durch eine *Geschwindigkeitskurve* resp. durch die entsprechende Formelkonstante. Es erscheint nicht unwahrscheinlich, daß der Ersatz der jetzigen Koagulations- und Peptisations*statik* durch eine »Koagulations- und Peptisations*kinetik* vielfach klärend und vereinfachend wirken wird.

III.

Gestatten Sie mir zum Schluß noch einige kurze Blicke auf das Gebiet der *Anwendungen* der Kolloidchemie. Ich bin mir keiner Uebertreibung bewußt, wenn ich sage, daß das Gebiet der wissenschaftlichen und technischen kolloidchemischen Anwendungen schon heute geradezu überwältigend groß und mannigfaltig ist, und daß gar nicht abzusehen ist, welche Rolle einmal die Kolloidchemie in der angewandten Chemie und Physik spielen wird. Ich bitte Sie z. B. nur einen Blick auf die Ueberschriften des Verzeichnisses direkt kolloidchemischer oder doch wenigstens kolloidchemisch interessanter Arbeiten zu werfen, wie ein solches in jedem Hefte der Kolloid-Zeitschrift erscheint. Sehen wir ganz ab von den wissenschaftlichen Anwendungen der Kolloidchemie in andern Teilen der *Chemie*, z. B. in der physikalischen und analytischen Chemie, so finden Sie Anwendungen auf dem Gebiete der *kosmischen Physik*, der *Mineralogie*, *Geologie* und *Agrikulturchemie*, der *Metallurgie*, der *Photochemie*, ferner in überwältigender Menge auf dem Gebiete der verschiedenen *biologischen* Wissenschaften, nicht zum wenigsten auf dem Gebiete der theoretischen und praktischen *Medizin*. Nicht minder umfangreich ist das Gebiet der technischen Anwendungen.

Es wird kolloidchemisch gearbeitet auf dem Gebiete der Glühlampenfabrikation; Kolloid-Industrien par excellence finden Sie in der Herstellung und Verarbeitung von Ton, Zement, Glas, anorganischen Farbstoffen, wie Ultramarin, in der technischen Photographie und überhaupt Reproduktionstechnik, in der Färberei und Gerberei, in der so überaus wichtigen und interessanten Kautschukindustrie, bei der Herstellung von Leim, Stärke und Klebemitteln, in der Industrie des Zellstoffs und allen seinen Derivaten, Zelluloid, Kunstseide, plastischen Massen, wie Bakelit und Galalit, in der Industrie der Veredelung natürlicher Fasern, z. B. bei der Merzerisation der Baumwolle und der Pergamentdarstellung; Sie finden durchsetzt mit den typischsten Kolloiderscheinungen die Industrien der Seifen, der Schmiermittel, der Harze und Oele, einschließlich der mineralischen, der Naphtha und ihrer Bestandteile; das gleiche gilt für das Brauerei- und Gärungsgewerbe, für die Herstellung von pharmazeutischen Präparaten und Nahrungsmitteln, einschließlich des Kochens, Backens und Bratens der Hausfrauen; die Abwässerfrage ist zu einem großen Teile eine kolloidchemische, wenn Sie hören, daß zuweilen über die Hälfte der z. B. in städtischen Abwässern enthaltenen Stoffe in kolloidem, nicht dialysierendem Zustande enthalten ist; die durch die ganze chemische Technik verbreiteten Verfahren des Filtrierens, Klärens, Schlämmens, der Staubbindung, der Rauchbeseitigung, ferner des Zerkleinerns, Mahlens, des Emulgierens z. B. in der Margarinefabrikation usw. sind entweder direkt kolloid- resp. dispersoidchemische Prozesse, oder arbeiten wenigstens mit Systemen dieser Beschaffenheit. — Ich habe mit Absicht Ihnen diese etwas längliche Aufzählung gegeben, um Ihnen in möglichst drastischer Weise einen Eindruck von dem Umfang und der Reichhaltigkeit der wissenschaftlich und technisch angewandten Kolloidchemie zu geben. Gleichzeitig aber auch, um mich zu rechtfertigen, wenn ich erkläre, daß es mir in der zur Verfügung stehenden Zeit völlig unmöglich ist, auch nur in erster Annäherung einen detaillierten Bericht über die wichtigsten Leistungen auf diesen Gebieten zu geben. Es ist wirklich nicht schwer, ein ganzes Semester lang mehrstündig über angewandte Kolloidchemie zu lesen.

Vielleicht darf ich aber noch kurz auf einige allgemein charakteristische Züge hinweisen, welche dem größeren Teil dieser neuen Fortschritte auf dem Gebiet der angewandten Kolloidchemie eigentümlich sind.

Der erste Schritt zu einer Betrachtung wissenschaftlicher oder technischer Probleme von kolloidchemischen Gesichtspunkten aus besteht häufig in der plötzlichen Entdeckung, daß man kolloide, oder jedenfalls nicht mehr molekulardisperse Systeme unter den Händen hat. Sehr oft ist diese Entdeckung eine nur psychologische, d. h. man wußte eigentlich längst, daß die betreffenden Stoffe oder Gebilde zu den sogenannten Kolloiden gehören, hatte aber nicht im geringsten die Konsequenzen aus dieser mehr oder weniger unbestimmten Kenntnis gezogen. Vielmehr behandelte man, entsprechend der mächtigen Entwicklung der reinen Chemie und der Chemie echter Lösungen, Ton, Zement, Kautschuk, Seife, Zellulose usw. nur rein chemisch, so gut es eben ging, oder wandte gar, natürlich vielfach zu Unrecht, die neuere physikalische Chemie der echten Lösungen an. Mißerfolge in dieser Betrachtungsweise oder aber die vielleicht zufällige Bekanntschaft mit kolloidchemischer Literatur bringen dann plötzlich die Erkenntnis hervor, daß da in der Kolloidchemie schon ein reiches Rüstzeug von Gesichtspunkten und Gesetzmäßigkeiten vorliegt, die gerade für die betreffenden wissenschaftlichen und technischen Probleme anwendbar erscheinen. Derartige Verknüpfungen zwischen Kolloidchemie und Erscheinungsgebieten, die ihr zunächst ganz fernstehend erschienen, sind in den letzten Jahren in großer Zahl vorgenommen worden. Während der Kolloidchemiker in ihnen vielfach nur eine vielleicht gar nicht unerwartete Erweiterung seines Erscheinungsgebietes sieht, machen derartige Zuordnungen auf die Vertreter des Spezialgebietes häufig den Eindruck wichtiger Entdeckungen, und sie sind es vielfach auch vom Standpunkt dieses Spezialgebietes.

Ich möchte mit Nachdruck hervorheben, daß diese Art Arbeit noch bei weitem nicht erschöpft erscheint. Der reine Kolloidchemiker stößt unaufhörlich auf Erscheinungen, die er manchmal ohne weiteres für sein Gebiet mit Beschlag belegen kann, oder die wenigstens den Versuch einer kolloidchemischen Betrachtungsweise als lohnend erscheinen lassen. Er kommt zur Ueberzeugung, daß z. B. auch in der reinen organischen Chemie vielfach mit kolloiden Systemen gearbeitet wird, ohne daß die beteiligten Forscher wissen, was sie eigentlich unter den Händen haben. Er kommt zum Schluß, daß die meist nicht allzuschwer ausführbare qualitative Kolloid-Analyse noch viel zu wenig ausgeübt wird.

Die nächste Stufe in der Anwendung der Kolloidchemie besteht dann gewöhnlich in der Neubeschreibung und Umdefinierung der betreffenden Systeme und Erscheinungen mit kolloidchemischen

Begriffen. Man charakterisiert Seifen als Sole und Gele, die Aussalzerscheinungen als Koagulationsphänomene, die nicht stöchiometrische Aufnahme anderer Stoffe als Adsorption usw. Es ist dies keineswegs eine selbstverständliche oder immer leichte Aufgabe; die individuelle Verschiedenheit der Stoffe macht es durchaus nicht immer leicht, diese Umdeutung vorzunehmen. Ich bin z. B. nicht sicher, wie viele Kautschukchemiker Ihnen auf die elementare Frage befriedigende Antwort geben werden, was z. B. bei einem Stück Kautschuk disperse Phase und Dispersionsmittel ist[9]). Es handelt sich auch nicht nur um eine formale Neubenennung von Tatsachen, denn die Anwendung des Begriffes Adsorption z. B. involviert das Zutreffen einer ganzen Reihe charakteristischer Gesetzmäßigkeiten, für deren Zutreffen man bei Einführung dieses Begriffes Verantwortung übernehmen muß. Auch von dieser Art kolloidchemischer Anwendungen ist in den letzten Jahren viel Arbeit getan worden.

Die am höchsten entwickelten Formen kolloidchemischer Anwendungen sind endlich diejenigen, bei welchen zur Erklärung eines bestimmten Erscheinungskomplexes eine ganze Reihe ad hoc ausgewählter kolloidchemischer Gesetzmäßigkeiten herangezogen wird, bei denen also die Berechtigung der Anwendung der Kolloidchemie schon außer Zweifel steht. Schöne Beispiele sind hier die Theorie der normalen und pathologischen Wasserbindung im Organismus von Martin H. Fischer, die Theorie der Muskelkontraktion, wie sie in neuerer Zeit insbesondere von Wo. Pauli vereinheitlicht wurde, die kolloidchemische Systematik und die Verwitterungslehre des Mineralogen F. Cornu, die Theorie der Achat- und Bänderstruktur, der mineralogischen, physiologischen und pathologischen Gebilde von konzentrisch geschichteten Strukturen (Erbsen-, Gallen-, Harnsteinen, Perlen, Knochenstrukturen usw.) von R. E. Liesegang, H. Schade, E. Hatschek und anderen, die kolloidchemische Analyse der photographischen Grundphänomene von Lüppo-Cramer usw. Ich bin nicht imstande, hier auch nur eine annähernde Uebersicht über diese schönsten Leistungen angewandter Kolloidchemie zu geben. —

Die Kolloidchemie nimmt eine ganz besondere Stellung ein darin, daß die Beziehungen zwischen der reinen Wissenschaft und ihren Nachbargebieten sowie der Technik in ihr ganz ungewöhnlich enge sind. Es gibt wohl kein Gebiet der Chemie, auf dem so viel und so wertvolle Arbeit von sogenannten Nichtchemikern geleistet worden ist. Es rührt dies zum Teil daher, daß die Kolloidchemie wie nur irgendeine Wissenschaft gebraucht wird, zuweilen bitter nötig ge-

braucht wird, heute mehr als je, und daß die reinen Chemiker auf dem Gebiete der Kolloidchemie gar nicht schnell genug arbeiten können, um all die zahlreichen Fragen zu beantworten, die die Vertreter des Nachbargebietes und der Technik an sie stellen. Daß bei dieser überaus breiten Entwicklung der Kolloidchemie gelegentlich auch Irrwege gegangen werden, ist nur zu verständlich. Gewiß darf auch nicht vergessen werden, daß neben der extensiven ebenfalls eine intensive Arbeit in der Kolloidchemie geleistet werden muß. Auf der anderen Seite aber gibt dieses emsige Zusammenarbeiten von Forschern der allerverschiedensten Richtung und Forschungsweise ein ungewöhnlich lebhaftes Gefühl für die Zusammenhänge innerhalb unseres Wissens, und dies ist nicht nur ein unzweifelhafter objektiver Gewinn für das Wissen selbst, sondern ein hoher subjektiver Genuß.

Anmerkungen:

[1]) Bezüglich der Steilheit der Perioden z. B. in elektrischen Maximaldispersoiden (Elektronensystemen) siehe G. Mie, Ann. d. Phys. **37**, 511 (1912). Nach diesem Autor ist „das Elektron kein scharfbegrenztes Raumteilchen im Aether, sondern es besteht aus einem Kern, der kontinuierlich in eine Atmosphäre von elektrischer Ladung übergeht, die sich bis ins Unendliche erstreckt, aber schon ganz nahe am Kern so außerordentlich dünn wird, daß man sie auf keine Weise experimentell bemerken kann“ usw.

[2]) Es sind auch zeitliche, sowie koordiniert raum-zeitliche Dispersoide denkbar und wohl auch vorhanden. Systeme letzterer Art werden z. B. angenommen in der kinetischen Gastheorie, bei der Theorie der kritischen Trübungen (zeitlich und räumlich periodische „lokale“ Differenzen der Geschwindigkeiten, der Dichte, des Brechungskoeffizienten usw.; siehe z. B. M. von Smoluchowski, Ann. d. Phys. **25**, 205, 1908; Wo. Ostwald, ibid. **36**, 848, 1911) usw. Bei Betrachtung einer einzelnen Periode disperser Systeme resultieren die Begriffe der zeitlichen und raum-zeitlichen „Oszillatoren“.

[3]) Ueber qualitative Kolloid- resp. Dispersoidanalyse vgl. Wo. Ostwald. Grundriß der Kolloidchemie, 3. Aufl. (Dresden 1912), 1 ff.

[4]) Diese irrtümliche Ansicht wird z. B. dem Verfasser, der die Rolle der Formart in dispersen Systemen hervorhob — trotz verzweifeltster Gegenwehr und wiederholter Berichtigung — immer wieder zugeschrieben.

[5]) Auch dies ist nicht eine neue Erkenntnis, sondern ist vom Verfasser in seiner ersten Arbeit über disperse Systeme (Anfang 1907) schon hervorgehoben worden (Koll.-Zeitschr. 1, 339).

[6]) Es sei dem Verfasser erlaubt hervorzuheben, daß er anscheinend zuerst, und zwar zwei Jahre vor den schönen Arbeiten The Svedberg's, auf die Wichtigkeit und Fruchtbarkeit des Studiums der Uebergangserscheinungen innerhalb der drei Klassen disperser Systeme hingewiesen hat, und dies mit ziem-



licher Ausführlichkeit und allem ihm zur Verfügung stehenden Nachdruck (Koll.-Zeitschr. 1, speziell 298 ff. (1907); vgl. auch Grundriß d. Kolloidchemie, 1. Aufl. (Dresden 1909), 64 ff.). Auch die Ausmessung derartiger Kurven, welche die Variation physikalischer oder chemischer Eigenschaften mit dem Dispersitätsgrade zeigen, ist bereits damals empfohlen worden (S. 300), und zwar ebenfalls zunächst zur näheren Erkenntnis „molekularer" Systeme. Vgl. das eben erschienene Buch von The Svedberg, Die Existenz der Moleküle (Leipzig 1912), in dem auf die historische Seite dieser Frage nicht eingegangen wird.

[7]) In seiner neuesten Arbeit (Kolloidchem. Beihefte 1912) bezeichnet P. P. von Weimarn sein Gesetz auch als das des „Dispersitäts(grad)koeffizienten".

[8]) Zur Demonstration eignen sich z. B. zwei stark verdünnte und zwei ungefähr gesättigte Lösungen von Ferrozyankalium und Eisenchlorid. Im ersteren Falle erhält man ein schön durchsichtiges Sol von Berlinerblau, im zweiten Falle ist das Produkt trotz seiner Herstellung aus zwei tropfbaren Flüssigkeiten derartig viskös, daß man ein nicht zu weites Becherglas mit diesem Inhalt umkehren kann, ohne daß etwas herausläuft. (Bei der Demonstration muß besonders im letzteren Falle das Reaktionsgemisch stark gerührt werden.)

[9]) Synthetischer wie natürlicher Kautschuk gehören zu den sogenannten Isodispersoiden resp. Isokolloiden wie plastischer Schwefel, Styrol, Metastyrol, Formaldehyd-Paraldehyd usw. In diesen Systemen haben Dispersionsmittel und disperse Phase dieselbe analytische Zusammensetzung, werden jedoch als mono- und polymere, allotrope, isomere usw. Modifikationen voneinander unterschieden. Im synthetischen Kautschuk sind die zwei Phasen Isopren, Butadien usw. in mono- und in polymerem Zustand; je nach dem physikalischen Stadium des Polymerisationsprozesses kann eine verschiedene Struktur bestehen, derart, daß im Anfang zweifellos eine Emulsion von polymerisiertem Kohlenwasserstoff in monomerem vorhanden ist, daß aber bei weiter fortschreitender Vermehrung der polymerisierten dispersen Phase eine Vereinigung der polymeren Tröpfchen zu Netzen, dann ein Zusammenschließen zu Waben unter Einschluß nunmehr von dispersen monomeren Tröpfchen, und somit eine Umkehrung der Struktur stattfindet — analog wie bei der Gelatinierung von Gelatine, Agar usw. nach W. B. Hardy. Beim natürlichen Kautschuk kommt noch die adsorptiv gebildete, sekundär koagulierte „Haptogenmembran" aus Eiweiß hinzu, welche im natürlichen Kautschuk die Latextröpfchen umgibt, und nach P. Schidrowitz auch im koagulierten Kautschuk noch erhalten bleibt (analog nebenbei wie bei tierischer Butter!). Natürlicher Kautschuk ist also ein komplexes Isodispersoid, ähnlich übrigens z. B. den technischen Eisen-Kohlenstofflegierungen. (Auf weitere interessante Beziehungen zwischen Kautschuk und technischen Metallegierungen kann hier nicht eingegangen werden.)

Die Koagulation von kolloidem Kupfer. Koagulationsgeschwindigkeit.

Von H. H. Paine, Aberystwyth[1]).

(Eingegangen am 19. Juli 1912)

I. Einleitung.

Hinzufügung eines Elektrolyten zu einer klaren kolloiden Lösung führt im allgemeinen zur Koagulation der letzteren. Die Flüssigkeit wird dabei infolge der Größenzunahme der Teilchen opaleszierend, nach und nach werden einzelne Teilchen sichtbar und setzen sich schließlich am Boden des Gefäßes ab, während die darüberstehende Flüssigkeit sich vollständig klärt.

Das Studium der Koagulation im obigen Sinne vollzog sich gewöhnlich in der Form, daß diejenige Elektrolytkonzentration bestimmt wurde, welche gerade hinreichte, um in einer bestimmten Zeit eine ganz bestimmte Veränderung im Aussehen der Lösung (wie z. B. Opaleszenz, oder richtiger vollständige Absetzung des Kolloids als Niederschlag) hervorzurufen. Bei allen diesen Versuchen interessiert uns natürlich nicht die Art und Weise, in der diese Veränderung eintritt. Die Frage danach, ob dieser Vorgang ein plötzlicher oder ein stufenweiser und kontinuierlicher ist, wird dabei nur insoweit berührt, als es notwendig ist, ähnliche Koagulationsbedingungen für alle zu untersuchenden Lösungen innezuhalten.

Es ist indessen schon lange bekannt, daß gewisse Elektrolytkonzentrationen, die nicht hinreichen, um diese Veränderung in einer kurzen Zeitpause, z. B. wenigen Minuten, hervorzurufen, trotzdem für diesen Zweck genügen, sobald man nur die Flüssigkeit einige Stunden, eventuell auch Tage, stehen läßt. Durch Bestimmung der Zeit, welche von der Zufügung des Elektrolyten ab bis zum Eintritt der Koagulation verstreichen mußte, konnten wir einen Anhalt für die relative Geschwindigkeit erhalten, mit der die Koagulationsgeschwindigkeit bei den verschiedenen kolloiden Lösungen eintrat.

[1]) Uebersetzt von H. Brehm (Dresden).

Alle derartigen Versuche weisen darauf hin, daß die Koagulation in Wirklichkeit ein zeitlich verlaufender Prozeß ist, und daß während ihres Verlaufes der Betrag an in kolloidem Zustand befindlicher Substanz allmählich abnimmt. Um diesen Verhältnissen quantitativ nachzuforschen, muß man imstande sein, das koagulierte Material mit Sicherheit vom unkoagulierten zu unterscheiden. Dabei scheint sich eine theoretische Schwierigkeit herauszustellen. Wenn nämlich Koagulation auf der fortwährenden Koaleszenz von kolloiden Teilchen und Bildung von immer größeren Massen besteht, in welchem Abschnitt dieses Prozesses haben wir dann zu behaupten, daß die fraglichen Massen die koagulierten Anteile eines Kolloids darstellten? Denn es scheint hier genau die gleiche Art von Kontinuität vorzuliegen, wie vom kolloiden Zustand bis zu dem grober Suspension. In der Praxis wird diese Schwierigkeit indessen vermieden, da man als koagulierten denjenigen Anteil der kolloiden Substanz ansieht, der sich leicht von der klaren Lösung abtrennen läßt, nämlich den gefällten Teil. Die Menge des gebildeten Niederschlages gibt uns demnach ein Maß für das Fortschreiten der Koagulation. Es bleibt für uns also in der Praxis nur die Möglichkeit, die erforderliche Trennung von Koagulum und klarer Lösung durchführen und diese Teile messen zu können. Die Eigenschaften des Kupferhydrosols gestatten beiden Bedingungen gerecht zu werden.

Sobald dieses Hydrosol nämlich koaguliert wird, läßt sich das Absetzen des Niederschlages so schnell erreichen, daß die klare Lösung abgezogen werden kann; die Bestimmung des Kupfergehaltes in diesen Lösungen kann ebenfalls leicht durchgeführt werden. Diese Versuche sind analog denjenigen, welche zum Studium der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit auszuführen sind.

2. Die Bereitung von Kupferkolloid.

Die untersuchten Kupferlösungen wurden nach der Methode von G. Bredig, nämlich mittels Lichtbogenentladung zwischen Metallelektroden unter reinem Wasser hergestellt. Die dabei verwendete Versuchsanordnung war folgende: Die Elektroden bestanden aus starkem Kupferdraht; die eine von beiden wurde durch eine Klammer festgehalten, während die andere als Exzenter an der Achse eines kleinen Motors gezwungen war, sich an der ersteren fortwährend leicht zu reiben. Auf diese Weise erfolgten Kurzschluß und Unterbrechung mit hoher Frequenz, so daß die Entladung ziemlich kon-

tinuierlich stattfinden mußte. Zur Unterhaltung des Stromes diente eine Potentialdifferenz von ungefähr 50 Volt. Es zeigte sich, daß, trotzdem die Kupferlösung positiv geladene Teilchen enthielt, die genannte Metallmenge von der (platt abgenutzten) Kathode herrührte. Die Anode zeigte an dem Teile, an dem die Entladung stattgefunden hatte, ein ganz blasiges Aeußeres. Das Gefäß aus Jenenser Glas, in dem die Lösung hergestellt wurde, stand in einem Bade mit durchströmendem Kühlwasser.

Auf diese Weise wurden rotbraune Lösungen erhalten, welche nach und nach dunkler wurden, wenn man sie stehen ließ; und zwar um Teil deswegen, weil sich einige größere und heller gefärbte Teilchen, die bei der Entladung abgeschleudert waren, absetzten und vielleicht außerdem noch infolge einer chemischen oder anderweitigen Veränderung der kolloiden Teilchen. Diese Lösungen wurden jedoch niemals filtriert, weil ihnen hierdurch zuviel von dem Kolloid entzogen wäre, sondern man ließ sie nach ihrer Herstellung einen oder zwei Tage lang stehen, so daß alle größeren Teilchen sowie nur suspendierte Substanz sich absetzen konnten; die klare Lösung wurde darauf in ein anderes Gefäß abgezogen.

Die Konzentration dieser so erhaltenen Lösungen blieb für einige Tage praktisch konstant. Immerhin ließ sich ein sehr langsames, aber trotzdem kontinuierliches Absetzen des Kolloids feststellen; jedoch war dieses so gering, daß es selbst für die längstdauernden Versuche noch keinen bestimmteren Versuchsfehler involvierte.

Das zur Herstellnng der Lösungen benutzte Wasser war in einem Apparat von Jenenser Glas mehrmals destilliert worden (nach Zufügung kleiner Mengen von Schwefelsäure und Kaliumbichromat). Seine Leitfähigkeit betrug durchschnittlich ungefähr 1×10^{-6} reziproke Ohm pro Kubikzentimeter bei 18^0 C; die Leitfähigkeit der Lösungen schwankte zwischen 1×10^{-6} bis 3×10^{-6} in der gleichen Maßeinheit.

3. Die Wirkung von Salpeter- und Schwefelsäure.

Es wurde die Einwirkung von Säuren auf die kolloide Kupferlösung bestimmt, und zwar wurden Salpetersäure und Schwefelsäure — mit ein- bezw. zweiwertigem Anion — für diese Versuche ausgewählt.

Es stellte sich heraus, daß nach Zufügung von Salpetersäure keine Koagulation zustande kam. Die Kupferlösung wurde nach und nach in dem Maße heller; wie die Säuremenge vergrößert wurde, bis

bei einem bestimmten Punkt die Farbe vollständig verschwand. Während des ganzen Prozesses war keine Spur irgendeiner wolkigen Trübung oder Koagulation zu entdecken. Dabei führte es zu ganz dem gleichen Resultat, wenn man Lösungen, welche weniger Säure enthielten, als zur Zerstörung der Färbung notwendig war, 24 Stunden stehen ließ.

Temperaturerhöhung steigerte die Geschwindigkeit bedeutend, mit welcher die Salpetersäure das Kupfer „auflöste"; der Grad der Einwirkung wurde hierdurch jedoch nicht verändert.

Daß die Säure durch das Kupfer neutralisiert wurde, ließ sich durch Zufügung eines Tropfens Methylorange zu der Lösung einwandfrei nachweisen; bis zur Auflösung des Kupfers erlitt der Indikator keine Veränderung, jedoch ein ganz geringer Ueberschuß an Salpetersäure bewirkte, daß die Lösung rosa wurde.

Wenn eine Schwefelsäuremenge, welche der zur Lösung des Kupfers erforderlichen Salpetersäure äquivalent war, angewendet wurde, so war das Resultat das gleiche wie zuvor. Geringere Mengen jedoch lösten einen Teil des Kolloids und koagulierten den Rest.

Da wir es mit einem positiven Kolloid zu tun haben, so bringt die Wirksamkeit des Anions den Koagulationseffekt hervor. Hierbei wirkt das zweiwertige Sulfation viel kräftiger, als das einwertige Nitration. Die Sache liegt so, daß die Konzentration der für die Auflösung des Kupfers nötigen Wasserstoffionen kleiner als die der Nitrationen, aber größer als die der Sulfationen ist, welch letztere zur Herbeiführung der Koagulation erforderlich waren.

War das Kolloid zuerst durch ein Salz mit einwertigem Anion koaguliert worden, so führt die Zufügung von Salpetersäure zu einer Wiederherstellung der kolloiden Lösung (einer klaren braunen oder gelben Flüssigkeit) und darauffolgend zum Verschwinden der Farbe dieser Lösung. Wurde die Koagulation jedoch durch ein Salz mit zweiwertigem Anion zuwege gebracht, so tritt das mittlere Stadium nicht ein, sondern der Uebergang von Lösung des Niederschlages zu farbloser Lösung findet direkt statt.

Die zur Auflösung des Kolloids erforderliche Menge an Salpetersäure, ist der vorhandenen Menge an Kolloid direkt proportional und unabhängig von der Verdünnung. Genau die gleiche Quantität an Säure wird verbraucht, ob das Kolloid noch in der Lösung ist oder ob es schon vorher gefällt war.

Die einfachste Erklärung dieser Reaktion liegt in der Annahme der Lösung des Kupfers durch eine äquivalente Menge von Säure unter Bildung von Kupfernitrat, welches in so niedriger Konzen-

tration eine praktisch farblose Lösung bildet. Um diese Annahme zu prüfen, wurde die Kupfermenge in 250 ccm der Lösung gravimetrisch bestimmt. Das Kolloid wurde durch einige Kubikzentimeter einer verdünnten Natriumsulfatlösung gefällt, in ein Filter gesammelt, mit destilliertem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Endlich wurde es (mit dem Filter) in einem gewogenen Tiegel verascht, mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure durchfeuchtet, nochmals geglüht und als CuO zur Wägung gebracht.

Die Menge an Na_2SO_4, die zu der kolloiden Lösung zugegeben wurde, betrug 0,0023 g. Man kann als sicher annehmen, daß die von ersterem gebildeten Natriumionen in der Flüssigkeit verblieben und vom Niederschlage getrennt worden waren [1]). Die Sulfationen wurden dagegen zum Teil adsorbiert; demzufolge war ein Teil des Kupfers in dem Tiegel als $CuSO_4$ vorhanden. Da diese Adsorption nur den Betrag von etwa ein Viertel der zugesetzten Menge erreicht [2]), so ist die dafür nötige Korrektion nur minimal (ungefähr 0,0004 g) und ihre Genauigkeitsschwankungen sind für das Resultat zu vernachlässigen.

Dieser Versuch ergab 0,041 g als vorhandene Kupfermenge in 250 ccm der untersuchten Kolloidlösung. Eine Titration mit Salpetersäurelösung (eingestellt mit Natriumkarbonat) ergab den Wert 0,045 g Kupfer in der gleichen Menge Flüssigkeit, und zwar unter der Annahme, daß das Kupfer durch eine äquivalente Menge Säure, also ein Grammatom Cu durch zwei Grammoleküle HNO_3 gelöst wird. Die Uebereinstimmung zwischen diesen beiden erhaltenen Werten bestätigt die für die Wirkung der Salpetersäure gegebene Erklärung, nämlich daß kolloides Kupfer durch sein Aequivalentgewicht an Säure gelöst würde.

Das Vorhandensein dieser Aequivalenz gibt uns eine sehr brauchbare Methode für die Bestimmung des kolloiden Kupfers an die Hand, nämlich die Titration mit verdünnter Salpetersäure. Das Verschwinden der braunen oder gelben Färbung in der Lösung, oder der groben Teilchen des Niederschlages — welches sehr schnell eintritt, wenn die Lösung heiß ist — gewährt eine leichte und sichere Beobachtung des Lösungspunktes. Die Methode wurde bei allen im folgenden vorkommenden Kolloidbestimmungen angewandt. Da es sich nur um 4 mg Kupfer in 25 ccm Flüssigkeit bei allen angewandten Lösungen handelte, so konnte eine gravimetrische Methode als zu ungenau und

[1]) S. E. Linder und H. Picton, Journ. Chem. Soc. Trans. **67**, 66 (1895).
[2]) Vgl. weiter unten § 5.

zu umständlich für große Versuchsreihen gar nicht in Betracht kommen.

Zur Herbeiführung der Koagulation wurden nur Neutralsalze, bei denen keine Hydrolyse stattfinden konnte, benutzt, so daß die Titrationen nicht durch auftretende Azidität oder Alkalinität kompliziert wurden. Ein anderer Umstand ist hierbei jedoch noch zu beachten. Bei der Zufügung von Salzen zu positiven Kolloiden wird eine gewisse Menge von Hydroxylionen in Freiheit gesetzt, welche dem durch das Kolloid adsorbierten Anionenbetrage äquivalent ist [1]). Solange wie die Teilchen, von denen die Hydroxylionen abgespalten sind, in Lösung verbleiben, wird das Resultat nicht beeinflußt; sobald jedoch einige von den Teilchen gefällt und aus der Flüssigkeit entfernt werden und so der Titration entgehen, müssen die übrigbleibenden mit einer größeren Zahl dieser Ionen verbunden sein. Dieser Ueberschuß würde zur Neutralisation eines Teils der zur Titration angewandten Säure führen. Die für die Menge adsorbierter Sulfationen soeben gegebene Berechnung zeigt sofort, daß der hierdurch eingeführte Fehler sehr gering ist (niemals über 1 Proz.) und in der Praxis ruhig vernachlässigt werden kann.

Es ist nun zu untersuchen, ob diese tatsächliche chemische Aequivalenz zwischen dem Kupfer und der Salpetersäure bei der hier betrachteten Reaktion die Zusammensetzung der Teilchen irgendwie aufklären könnte. Salpetersäure löst metallisches Kupfer nach der Gleichung

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 \longrightarrow 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O.$$

Bei Kupferoxyd (oder Kupferhydroxyd) würde die Gleichung einfach lauten:

$$CuO + 2\,HNO_3 \longrightarrow Cu\,(NO_3)_2 + H_2O.$$

Die Ergebnisse der eben beschriebenen Experimentalanalyse beweisen, daß das bei der Lösung von Kupferhydrosol in Betracht kommende Verhältnis von Cu und HNO_3 der zweiten Gleichung, nicht jedoch der ersten entspricht, als ob die Teilchen aus Kupferoxyd oder -hydroxyd und nicht aus dem Metall selbst bestünden. Indessen braucht die durch die erste Gleichung ausgedrückte Einwirkung von Salpetersäure auf metallisches Kupfer nicht so einfach zu liegen; ein Atom Cu kann aufgelöst werden durch zwei Moleküle HNO_3, während der dabei auftretende naszierende Wasserstoff dann einen Teil des HNO_3-

[1]) W. R. Whitney u. J. E. Ober, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 842 (1901).



Ueberschusses reduziert. Man kann dem entgegenstellen, daß bei so feinverteiltem Material wie bei einer kolloiden Lösung vorliegt, und bei so minimalen Mengen von Salpetersäure diese Sekundärreaktion nicht eintreten könne. Wir mußten jedoch in diesem Falle eine Wasserstoffentwicklung erwarten, die für je 25 ccm der Lösung (enthaltend 0,04 g Kupfer) den Volumenbetrag von mehr als 1 ccm erreichen würde. Die Entwicklung eines solchen Volumens hätte nicht unbemerkt bleiben können, und in der Tat trat keinerlei Aufbrausen ein. Die Wahrscheinlichkeit scheint daher auf seiten der Ansicht zu liegen, nach der die Teilchen als Kupferoxyd oder -hydroxyd vorliegen[1]). Metallisches Kupfer wurde sicher bei der Entladung während der Herstellung der Lösungen von den Elektroden abgeschleudert, da ja größere Mengen desselben den Boden des Herstellungsgefäßes bedeckten und auch die gewöhnliche Reaktion mit Salpetersäure ergaben. Daraus wird es wahrscheinlich, daß die Oxydation der Kolloidteilchen ein Sekundäreffekt und vielleicht für das Nachdunkeln der Lösung, welches nach der Herstellung beobachtet wurde, verantwortlich ist.

4. Die Koagulation von kolloidem Kupfer durch ein und zweiwertige Anionen.

Wenn eine kolloide Kupferlösung durch einen Elektrolyten koaguliert wird, so ballen sich die gefällten Partikeln durch gelindes Schütteln zusammen und setzen sich ziemlich schnell ab. War die Koagulation vollständig, so wird die darüberstehende Flüssigkeit farblos sein, während sie bei davorliegenden Stufen noch die braune oder gelbe Farbe der noch in Lösung befindlichen Substanz aufweisen wird.

Dieses Zusammenballen der koagulierten Teilchen, durch welches erst das schnelle Absetzen hervorgerufen wird, ließ sich auf zweierlei Weise unterstützen. Der erste Weg bestand in Erhitzen der Flüssigkeit bis kurz vor dem Siedepunkt und dann Stehenlassen, während die andere Möglichkeit in gelindem Umrühren, jedoch ohne jede Erwärmung bestand. Wir wollen die erste als „heiße", die zweite Art als „kalte" Methode bezeichnen. Beide haben Komplikationen im Gefolge, wovon später noch zu handeln sein wird. Die allgemeinen (qualitativen) Ergebnisse bleiben indessen unbeeinflußt und wir wollen uns zunächst nur mit ihnen beschäftigen.

[1]) Sehr wahrscheinlich als Oxyd, da Erhitzung der Lösungen auf 100° C nur geringen Einfluß ausübt. (Vgl. § 6.)

Koagulationsgeschwindigkeit.

Die Veranlassung zu diesen Versuchen war die Verfolgung des Koagulationsprozesses durch Konzentrationsbestimmung des noch in der Lösung befindlichen Kolloids nach verschiedenen Zeitintervallen.

Bei der Ausführung dieser Versuche mit Kupferkolloid wurde die folgende Versuchsmethode innegehalten. Im allgemeinen wurden 200 ccm der Kolloidlösung in einen Jenenser Kolben von 500 ccm Inhalt gebracht. Ein bekanntes Volumen der Standardsalzlösung (Na_2SO_4 oder NaCl) wurde darauf tropfenweise unter Umschütteln des Kolbeninhalts zugesetzt, um ein gründliches und schnelles Mischen zu gewährleisten. Wurde die heiße Methode angewendet, um die Partikeln zum Absetzen zu bringen, so wurde das Umschwenken ungefähr zwei oder drei Minuten fortgesetzt und dann der Kolben beiseite gestellt. Von Zeit zu Zeit wurden dann etwa 35 ccm abgenommen und in einen 100 ccm-Kolben von Jenenser Glas gebracht, bis fast zum Sieden erhitzt und beiseite gestellt. Sobald sich nun nach wenigen Minuten der Niederschlag vollständig abgesetzt hatte, wurden 25 ccm der klaren Lösung entnommen und darin der Kupfergehalt volumetrisch bestimmt. Bei der kalten Methode wurde das Rühren während des ganzen Versuches fortgesetzt und nur von Zeit zu Zeit ausgesetzt, der Niederschlag absitzen gelassen, 25 ccm der klaren Flüssigkeit herausgenommen und mit der Standardsalpetersäure titriert.

Folgendes waren die allgemeinen Resultate: Während einer gewissen Anfangsperiode trat keine Fällung ein. Bei ihrem Eintritt ging sie zuerst schnell vor sich und verlangsamte sich dann mehr und mehr, wie die Kurve (welche bei einem Versuch mit Na_2SO_4 erhalten wurde) erkennen läßt.

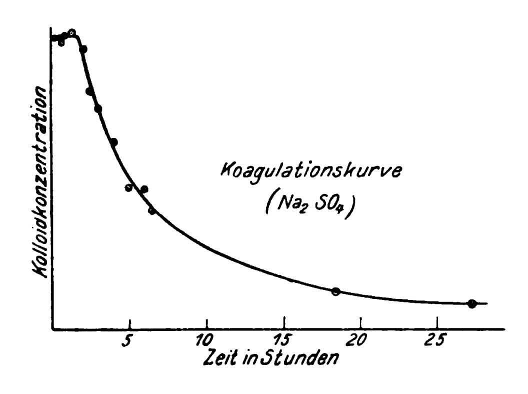


Fig. 1

Eine gewisse geringe Menge koagulierten Materials fand sich stets in der Flüssigkeit, selbst während der „Anfangsperiode". Das ist vielleicht zurückzuführen auf die Einwirkung der Erhitzung der Flüssigkeit vor Abnahme des zur Titration bestimmten Teils, noch wahrscheinlicher jedoch auf den Umstand, daß sich bei der Zufügung der Salzlösung höhere Konzentrationsgebiete bilden, bevor noch die Flüssigkeiten Zeit finden, sich genügend zu durchmischen; und das hat dann zur Folge, daß an diesen Stellen geringe Anteile des Kolloids plötzlich die für die Koagulation erforderlichen Bedingungen erreichen. Es sei erwähnt, daß sich bei Anwendung der „kalten" Methode kein derartiger Effekt auffinden ließ. Während der ersten Stufen der Fällung sind die Partikeln so winzig, daß man sie kaum in einer entsprechenden Zeit zum Absetzen zu bringen vermag.

Der Glasrührer, der sich für den Gebrauch innerhalb des Kolben am bequemsten erwies, bestand einfach aus einem Stück Glasstab, das an einem Ende bis zum Erweichen erhitzt und dann zwischen zwei zylindrischen Metallstücken (einem konkaven und einem konvexen) gepreßt worden war. Dieses abgeplattete Ende war dann noch heiß rechtwinklig gebogen worden und wirkte nun wie der Flügel eines Propellers. Der Rührer war in einem Halter montiert und wurde durch einen kleinen Motor angetrieben.

5. Die Adsorptionskurve.

Man hat früher gefunden[1], daß bei der Koagulation von kolloiden Lösungen durch Elektrolyte die den Kolloidteilchen im Vorzeichen entgegengesetzt geladenen Ionen adsorbiert werden, und daß die Adsorption bei Ionen wechselnder Wertigkeit in äquivalenten Verhältnissen stattfindet. Da zur Koagulation viel größere Salzmengen erforderlich sind, wenn das wirksame Ion einwertig, als in dem Falle, wenn es zweiwertig ist, und so fort, so folgt, daß mit steigender Wertigkeit der Ionen das Verhältnis der durch das Kolloid adsorbierten ebenfalls zunimmt. So hat H. Freundlich gefunden, daß für ein Arsensulfidsol, welches 1,86 g As_2S_3 im Liter enthielt, 0,093 Milligrammoleküle von $Al(NO_3)_3$ oder $\frac{1}{2} Ce_2(SO_4)_3$ pro Liter zur Koagulation erforderlich waren. Die pro Gramm As_2S_3 adsorbierte Ionenmenge wird angegeben mit 0,087 Milliäquivalenten oder 0,162 Milli-

[1]) W. R. Whitney und J. E. Ober, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 842 (1901). H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. **73**, 385 (1910).

äquivalenten für ein Liter der obigen Lösung, das sind 0,054 Milligramm-Moleküle bei einem dreiwertigen Ion. Das würde also bedeuten, daß ungefähr 50 oder 60 Proz. des dreiwertigen Ions durch die Koagulation von As_2S_3 adsorbiert wurden gegenüber dem geringen Betrag von 1 Proz. im Falle des einwertigen Ions.

Diese bedeutende Differenz in der prozentualen Adsorption und ebenso im „Koagulationsvermögen" von Ionen verschiedener Wertigkeiten hat durch H. Freundlich eine befriedigende Erklärung gefunden, die sich auf die Gestalt der Adsorptionskurve gründet. Er fand, daß von dem gleichem Kolloid Ionen verschiedener Wertigkeit in äquimolekularen Konzentrationen gleichstark adsorbiert wurden. Wenn also die relative Koagulationsbedingung darin besteht, daß äquivalente Mengen adsorbiert werden müssen, so ergibt sich aus der Adsorptionskurve, daß die Konzentrationen in der Lösung für Ionen verschiedener Wertigkeit stark voneinander abweichen werden.

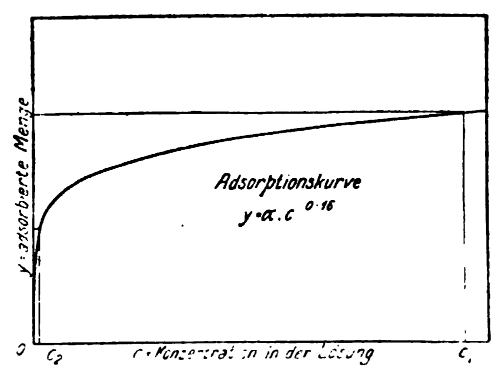


Fig. 2

Demzufolge stellt in der obenstehenden Kurve, in der die Ordinaten in Molekulareinheiten ausgedrückt sind, OC_1 die Lösungskonzentration der zur Koagulation erforderlichen einwertigen Ionen, OC_2 die entsprechende Konzentration für zweiwertige Ionen dar. Die Gleichung der Kurve hat die Form

$$y = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

und H. Freundlich fand, daß der Wert $\frac{1}{n}$ für die verschiedenen untersuchten Kolloide zwischen 0,14 und 0,20 lag.

Ein Anwendungsbeispiel dieser Hypothese bildete die Koagulation kolloider Kupferlösungen durch Salze mit ein- und zweiwertigen An-

ionen ($NaCl$ und Na_2SO_4). Die zu gleicher Koagulationsgeschwindigkeit erforderlichen Mengen dieser Salze wurden festgestellt. Nach Freundlich's Hypothese gilt für das einwertige Ion

$$y = \alpha \, . \, c_1^{\frac{1}{n}}$$

und für das zweiwertige (bei äquivalenter Adsorption):

$$\frac{y}{2} = \alpha \, . \, c_2^{\frac{1}{n}}$$

durch Division erhalten wir:

$$\left(\frac{c_1}{c_2}\right)^{\frac{1}{n}} = 2$$

Im Experiment verhielten sich $1,27 \times 10^{-5}$ Grammoleküle Na_2SO_4 ebenso wie 81×10^{-5} Grammoleküle $NaCl$ in 215 ccm der Kupferlösung, d. h. die Geschwindigkeiten mit denen in beiden Fällen Koagulation eintrat, waren gleich. Setzt man für die Adsorption des Sulfations z. B. $\frac{1}{5}$ [1]), so ergibt sich für das Verhältnis der beiden Konzentrationen $\left(= \frac{c_1}{c_2}\right)$ ungefähr 80, woraus sich $\frac{1}{n} = 0,16$ angenähert ergibt. Dieser Wert stimmt mit dem von Freundlich für (negatives) kolloides Gold direkt erhaltenen Wert 0,1617 gut überein.

Wir können dieses Resultat anwenden, um die Konzentrationen in der Lösung der drei- oder vierwertigen Ionen ausfindig zu machen, die zur Herbeiführung der Koagulation bei gleicher Geschwindigkeit erforderlich sind. Wir erhalten so bei Ausrechnung der Gleichungen

$$(8 \times 10^{-4}/c_3)^{0,16} = 3$$

$$\text{und } (8 \times 10^{-4}/c_4)^{0,16} = 4,$$

$$\text{wo } c_3 = 8 \times 10^{-7}$$

$$\text{und } c_4 = 1,4 \times 10^{-7},$$

die Anteile eines Grammoleküls in 215 ccm der kolloiden Lösung; für 50 ccm der Lösung würden wir erhalten:

$$c_3 = 1,9 \times 10^{-7},$$

$$\text{und } c_4 = 0,33 \times 10^{-7} \text{ Gr.-Mol.}$$

Vor Ausführung der Versuche über die Koagulationsgeschwindigkeit kolloider Kupferlösungen wurden Beobachtungen über die Koagu-

---

[1]) S. am Ende dieses Abschnitts. Die Genauigkeit dieser Annahme ist für unsere Berechnung von keiner Bedeutung.

lation solcher Lösungen durch Kaliumferri- und ferrozyanid mit drei- oder vierwertigen Anionen angestellt. In diesen letzten Fällen schien der Prozeß, wenn er einmal eintrat, viel rascher von statten zu gehen; nach Verlauf von ein oder zwei Stunden noch nicht vollständig koagulierte Lösungen schienen unverändert zu bleiben, wenn man sie mehrere Tage stehen ließ.

Demgemäß hatten Versuche mit diesen Salzen die Form von Bestimmungen derjenigen erforderlichen Mengen, welche zur Koagulation führten, wenn man die Lösungen eine oder zwei Stunden stehen ließ; wobei die Resultate augenscheinlich denen gleich waren, welche erhalten wurden, sobald die Lösungen viel längere Zeit gestanden hatten.

Die hierfür verwendete Methode bestand in Titration der Kolloidlösung mit den Lösungen der betreffenden Salze. Der größere Teil der Salzlösung wurde zu Beginn der Titration und dann die letzten Tropfen viel später hinzugefügt — der letzte Zusatz geschah gewöhnlich erst zwei oder drei Stunden später. Die zugesetzte Elektrolytmenge wurde nach der Tropfenzahl aus der Bürette und der mittleren Masse eines Tropfens berechnet; diese Methode war nämlich für diesen Zweck genau genug, da gewöhnlich 40 bis 50 Tropfen notwendig waren.

Wenn Kolloidlösungen verschiedener Konzentrationen verwendet wurden und die Verdünnung durch Zufügung destillierten Wassers geschah, so stellte sich heraus, daß die zu vollständiger Koagulation erforderlichen Mengen von Ferri- oder Ferrozyanidlösungen nahezu proportional den vorhandenen Kupfermengen und unabhängig von der Verdünnung waren. In verschiedenen Versuchsreihen schien diese Proportionalität exakt, bei anderen jedoch nur annähernd richtig zu sein, indem für die verdünnten Lösungen eine größere Menge Salz erforderlich war.

Diese Ergebnisse finden ihre ausreichende Erklärung, sobald fast die gesamten drei- oder vierwertigen Ionen durch das Kolloid adsorbiert werden. Die Ionen werden aus der Lösung entfernt; ihre Konzentration ist unterdrückt, bis sie nach Erreichung der Koagulation nur einen geringen Wert hat, der zum Eintreten der tatsächlichen Adsorption erforderlich ist.

Es stellte sich heraus, daß die zur Koagulation von 50 ccm der Urkolloidlösung erforderlichen Mengen von 4 bis zu 7×10^{-7} Grammmolekülen $K_3Fe(CN)_6$ und von 3,5 bis 6×10^{-7} Gm.-Mol. $K_4Fe(CN)_6$ schwankten.

Wenn wir diese Werte mit den aus der Adsorptionskurve bezeichneten Konzentrationen c_3 und c_4 vergleichen, so bemerken wir, daß c_4 gering ist im Vergleich zu der im Versuch zugesetzten Menge von $K_4Fe(CN)_6$. Das wäre zu erwarten, wenn der größere Teil des vierwertigen Ions durch das Kolloid adsorbiert wird. Der Vergleich im Falle des $K_3Fe(CN)_6$ scheint jedoch die Annahme zu rechtfertigen, daß nur etwa $^1/_2$ oder $^2/_3$ des dreiwertigen Ions adsorbiert werden. Dieses Salz zeigt immerhin einige Anomalien. Man findet, daß zur Koagulation eine kleinere Zahl Grammäquivalente von $K_3Fe(CN)_6$ als von $K_4Fe(CN)_6$ benötigt wird. Es ist möglich, daß dieser Widerspruch auf eine chemische Veränderung des $K_3Fe(CN)_6$ zurückzuführen ist. Obgleich nämlich diese Lösungen im Dunkeln aufbewahrt wurden, so wurden die Versuche selbst doch bei Tageslicht ausgeführt; und die Lichtempfindlichkeit der Salzlösung konnte verantwortlich gewesen sein für eine chemische Veränderung, oder auch das Kolloid selbst könnte eine Einwirkung ausgeübt haben. Weiter stellte sich heraus, daß, sobald das koagulierte Kupfer durch Zufügung einiger Tropfen Schwefelsäure aufgelöst wurde, Kupferferrozyanid, $Cu_2Fe(CN)_6$ mit der charakteristischen roten Farbe gefällt wurde, und zwar sowohl wenn die Koagulation durch $K_3Fe(CN)_6$, als auch wenn sie durch $K_4Fe(CN)_6$ veranlaßt worden war. Zwischen den beiden Fällen ließ sich kein Unterschied finden. Es hatte den Anschein, als ob das dreiwertige $(Fe[CN]_6)'''$-Ion in das vierwertige $(Fe[CN]_6)''''$ verwandelt worden wäre. Wir haben allein schon durch Betrachtung der Resultate mit Kaliumferrozyanid — $K_4Fe(CN)_6$ — immerhin hinreichende Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch gefunden, und zwar, daß das vierwertige $(Fe[CN])_6)''''$-Ion sehr stark durch das Kolloid adsorbiert wird, wenn eine zur Herbeiführung der Koagulation gerade hinreichende Menge des Salzes zugesetzt wurde.

Wir schließen daher, daß für 50 ccm eines Mittelmusters der bereiteten Kupferlösung 1,4 bis $2{,}4 \times 10^{-6}$ Grammäquivalente eines vierwertigen Ions und daher auch jeglichen anderen Ions durch das Kolloid bei seiner Koagulation adsorbiert werden.

In bezug auf die jüngst von G. C. Schmidt[1]) aufgestellte Gleichung für die Adsorptionskurve, welche eine weitgehendere Uebereinstimmung mit dem Experiment zu zeigen scheint, als die gewohntere Gleichung von H. Freundlich, die ja auch wir angewandt haben, möchten wir bemerken, daß die Freundlich'sche Hypothese

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **77**, 641 (1911); **78**, 667 (1912).

über die relativen Koagulationswirkungen der Ionen mit verschiedener Wertigkeit, sowie die von uns gegebene Berechnung durch das Problem der wahren Gleichung für die Adsorptionskurve gar nicht berührt werden. Jede empirische Formel, welche der experimentell erhaltenen Kurve annäherud genügt, würde das gleiche Resultat ergeben. Der Vorteil, den der Exponentialausdruck für unsere Zwecke besitzt, liegt in der leichten Anwendbarkeit.

6. Die Wirkung der Wärme. Die Methoden des Abschnittes 4.

Kolloide Kupferlösungen können für kurze Zeit bis auf 100° C erhitzt werden ohne jeden bemerkbaren Effekt. Längere Erhitzung (auf einem Wasserbad) während etwa einer Stunde führt zu beginnender Koagulation, wobei die Fällung des Kupfers am Ende dieser Periode ganz plötzlich eintritt.

Temperaturerhöhung ruft eine geringe Zunahme der Koagulationsgeschwindigkeit hervor, wenn Natriumsulfat (mit zweiwertigem Anion) als Koagulator angewandt wird. Die Zunahme dieser Geschwindigkeit (die nicht genau gemessen wurde, jedoch etwa 1/4 mehr beträgt für eine Temperaturerhöhung um 20 bis 30° C) ist bedeutend geringer, als die, welche bei chemischen Reaktionen im allgemeinen anzutreffen ist. Bei Kaliumnitrat (einwertiges Anion) scheint eine verlangsamende Wirkung vorzuliegen, doch ist das darauf zurückzuführen, daß Erwärmung solcher Lösungen zu einer Wiederauflösung von einem Teile des Koagulums führt. Bei der „heißen" Methode würde, obgleich die Erhitzung der Lösung nur etwa eine Minute erforderte, eine Zunahme der Koagulationsgeschwindigkeit, wie eben für Natriumsulfat beschrieben, das Resultat nur wenig beeinflussen.

Daß nahe an 100° C keine bemerkbare Aenderung in der Koagulationsgeschwindigkeit eintritt, stellte sich heraus, wenn man koagulierende Lösungen während verschiedener Zeitabschnitte aufs Wasserbad brachte. Je länger die Erhitzung dauerte, um so bedeutender war die Zunahme in der Menge des Koagulums; die Einwirkung ist jedoch nicht sehr stark, so daß man folgern darf, daß sie für die kurze Zeit der Erhitzung bei der „heißen" Methode keinen großen Einfluß ausüben kann. Schütteln der Lösungen bei diesen hohen Temperaturen ruft ebenfalls eine bemerkbare Zunahme der Koagulationsmenge hervor.

Bei dem „kalten" Verfahren erhöht das fortgesetzte Rühren die Koagulationsgeschwindigkeit, aber der Einfluß dieser Behandlung ist

nicht so groß, wie der, den wir oben betrachtet haben. Dies wurde festgestellt durch die Vergleichung zweier Lösungen, welche beide die gleiche Salzmenge enthielten und von denen die eine fortwährend gerührt wurde, während die andere stehen blieb; beide wurden schließlich nach dem heißen Verfahren weiter behandelt.

Beim Vergleich der beiden Methoden, der „heißen" und der „kalten", stellte sich heraus, daß die nach der ersteren behandelten Lösungen gegenüber den nach der „kalten" behandelten eine stärkere Koagulation aufwiesen. Die wäre zum Teil zurückzuführen auf die Tatsache, daß das Zusammenballen der koagulierten Partikeln bei gewöhnlicher Temperatur nicht so flott von statten ging, als wenn die Lösungen heiß waren. Wir mußten auf das Absetzen oft eine geraume Zeit warten, wenn die Lösungen kalt waren. Weiterhin ist es bezüglich dieser erhöhten Schnelligkeit im Zusammenballen bei Temperaturerhöhung wahrscheinlich, daß letztere die Teilchen geringerer Größenordnung veranlaßt aneinander zu haften, während das sonst nicht der Fall wäre. Schließlich gibt es noch eine direkte Einwirkung der Hitze auf die „Geschwindigkeit" der Koagulation.

Der Vorteil der „kalten" Methode liegt eben darin begründet, daß das Erhitzen der Lösung vermieden wird. Aber die Klärung der Flüssigkeit durch das Absetzenlassen bei gewöhnlicher Temperatur ist der durch das Erhitzen bis zum Kochen bewirkten beträchtlich unterlegen. Im letzteren Falle geht die Klärung so schnell von statten, daß selbst ziemlich rasch koagulierende Lösungen hierbei beobachtet werden können. Der zum Absetzen der Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur erforderliche Zeitraum schränkt demgemäß die Zahl der bei der „kalten" Methode möglichen Versuche mehr ein, als bei der „heißen". Sobald indessen die Koagulation langsam genug verläuft, so fallen die charakteristischen Kurven bei der ersteren zuverlässiger aus, da ja die durch das Erhitzen veranlaßte Extrakoagulation vermieden wird und die durch das Rühren hervorgerufene bedeutend geringer auftritt. Hierbei muß erwähnt werden, daß die Wirkung des Erhitzens, wenn sie für bei verschiedenen Geschwindigkeiten koagulierenden Lösungen differiert, bei der schnelleren Koagulation ausgesprochener ist — z. B. wenn es sich um größere Elektrolytkonzentration handelt. Die Wirkung des Rührens dagegen wird sich verhältnismäßig stärker bemerkbar machen bei langsameren Koagulationen, weil es hier länger fortgesetzt werden muß. Jedenfalls spricht die Tatsache, daß mit beiden Arten der Behandlung, wenn man die im nächsten Abschnitt beschriebene Vergleichsmethode benutzt, gleiche

Resultate erhalten werden, mit großer Deutlichkeit dafür, daß wir die Fehler der entsprechenden individuellen Kurven ausschalten können.

Die „heiße" Methode gibt nur bei Verwendung von Salzen, wie Natriumsulfat, welche ein zweiwertiges Anion enthalten, einwandfreie Koagulationsresultate, da die Koagulation ja bei einwertigen Anionen im gewissen Grade reversibel zu sein scheint, und weil bisweilen eine ganz beträchtliche Menge des Niederschlags beim Erhitzen wieder in Lösung geht. Wurde diese Methode wirklich angewandt, so waren die zu vergleichenden Resultate trotzdem praktisch so lange identisch mit den durch die andere Methode gewonnenen, als es sich um den Vergleich zwischen Lösungen der gleichen Kolloidkonzentration handelte.

7. Veränderung der Koagulationsgeschwindigkeit mit der Konzentration der Elektrolyten.

Beim Vergleich der mit Kolloidlösungen erhaltenen Koagulationskurven, zu denen verschiedene Salzmengen hinzugesetzt worden waren, so daß sich verschiedene Koagulationsgeschwindigkeiten ergaben, fand sich, daß die Abszissen der Punkte mit gleicher Ordinate zueinander im gleichen Verhältnis standen für verschiedene Werte dieser Ordinate; d. h. eine Kurve konnte dazu gebracht werden mit einer anderen zusammenzufallen, sobald alle Zeitkoordinaten in einem konstanten Verhältnis vergrößert (oder verkleinert) wurden. Dieses Verhältnis kann daher angesehen werden als die Koagulationsgeschwindigkeit einer Lösung im Verhältnis zu der einer anderen. Es bildet das umgekehrte Verhältnis der Zeiten, welche zwei Lösungen zur Erreichung der gleichen Koagulationsstufe im Prozeß gebrauchen. Dies bildet die angewandte Vergleichsmethode und zugleich die Basis aller unserer aus den folgenden Versuchen abgeleiteten Folgerungen. Die relativen Zeiten wurden bestimmt für verschiedene Abschnitte eines Kurvenpaares und daraus wurde das Mittel genommen.

Auf diese Weise vermeiden wir in weitgehender Weise die Fehler, die bei den (bereits beschriebenen) Methoden für die Behandlung der Lösungen mit unterlaufen. Solange wie die durch die Erhitzung der Lösungen hervorgerufene Extrakoagulation konstant bleibt (oder wenigstens nahezu gleich, da wir es ja mit sehr großen Aenderungen in der Koagulationsgeschwindigkeit zu tun haben), solange bleiben die Resultate davon unberührt. Korrespondierende Punkte in den Kurven (die sich auf gleiche Koagulationsstufen beziehen) bleiben zugeordnet, sobald die Ordinaten gleich beeinflußt werden.

Demgemäß wurde eine Anzahl von Versuchen zu dem Zwecke unternommen, um festzustellen, in welcher Weise die Koagulationsgeschwindigkeit sich mit der Salzkonzentration ändern würde. Die angewandten Kolloidmengen waren die gleichen und das Gesamtvolumen der Lösung wurde gleich gehalten durch Zufügung der erforderlichen Mengen destillierten Wassers. Die zugesetzte Salzmenge bildete die einzige Variable.

Man muß natürlich für alle Versuchsserien von derselben Originalkolloidlösung ausgehen. Denn abgesehen von Verschiedenheiten in der Kupferkonzentration kann die Teilchengröße oder irgendeine ihrer Eigenschaften bei zu verschiedenen Zeiten hergestellten Lösungen abweichen und so die Anstellung eines einwandfreien Vergleiches unmöglich machen.

Fig. 3 zeigt einige der bei einer Versuchsserie mit Natriumsulfat erhaltenen Kurven.

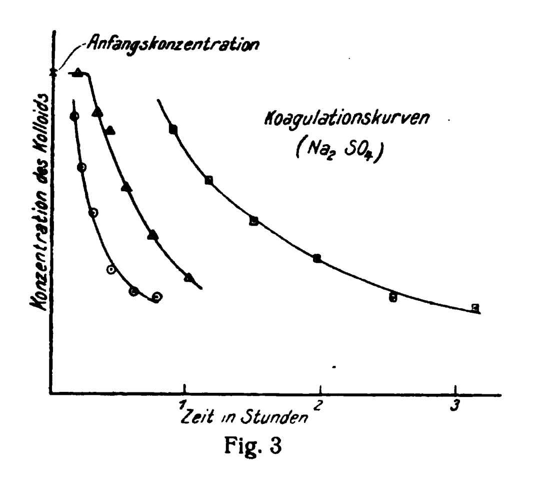


Fig. 3

Für diese Serie wurden zwölf solcher Kurven, entsprechend zwölf verschiedenen Salzkonzentrationen entworfen. Tabelle I enthält die entsprechenden Koagulationsgeschwindigkeiten für die gesamte Reihe, die nach der oben bereits beschriebenen Methode erhalten sind.

Die erste Spalte nennt die entsprechenden Nummern der Versuchslösungen, die zweite die jedesmal zugesetzte Anzahl von Kubikzentimetern Natriumsulfatlösung. Die nächsten acht Spalten enthalten die relativen Koagulationsgeschwindigkeiten, welche den acht verschiedenen Stufen im Koagulationsprozeß entsprechen. Letztere erstrecken sich in regelmäßiger Weise über ein Gebiet von Punkten, welche 15 Proz. koaguliertes Kupfer angeben bis zu solchen mit

Tabelle 1

Lösungen	Na_2SO_4 zugesetzt	Relative Koagulationsgeschwindigkeiten								Mittel
Nr.	ccm	1	2	3	4	5	6	7	8	
1	5,4	0,197	0,189	0,191	0,196	0,200	0,208	0,224	—	0,201
2	5,8	0,434	0,434	0,437	0,452	0,470	0,478	0,507	—	0,460
3	6,2	1	1	1	1	1	1	1	1	1,00
4	6,6	1,68	1,65	1,70	1,76	1,71	1,61	1,47	—	1,65
5	7,0	—	2,96	2,92	2,98	2,96	2,93	3,07	—	2,97
6	7,5	6,20	5,80	5,57	5,56	5,50	5,40	5,30	—	5,62
7	8,0	10,2	10,7	11,0	11,6	11,7	11,7	11,7	11,5	11,2
8	9,0	28,1	30,2	31,9	33,2	33,6	33,6	35,4	36,1	32,8
9	10,0	70,0	70,0	70,4	73,4	74,0	74,8	77,6	81,2	73,9
10	11,0	145	146	146	150	155	157	167	171	155
11	12,0	—	302	292	296	297	295	305	312	300
12	13,0	—	—	568	544	524	502	510	509	526

65 Proz. (über diese letztere Stufe hinaus verlaufen die Kurven flacher und sind daher weniger genau für die „Zeit"-Berechnungen). Die letzte Kolumne zeigt die Mittelwerte dieser verschiedenen Verhältnisse. Bei den Stellen an denen keine Zahlenwerte angegeben sind, hat die Experimentalkurve das entsprechende Gebiet nicht erreicht.

Die Kurven von Fig. 3 entsprechen den Lösungen 8, 9 und 10 in der Tabelle I.

Man wird bemerken, daß für die Herleitung der obigen Werte irgendeine experimentell erhaltene Kurve als Original für den Vergleich benutzt werden mußte. Nun hängt die Konstanz des Zeitverhältnisses für jede weitere Kurve von der Genauigkeit der Bestimmungen für die Standardkurve ab. Einige der beobachteten Abweichungen müssen daher auf Rechnung dieses Umstandes gesetzt werden. Die verwendete Bezugskurve, nämlich diejenige für die Lösung Nr. 3, war die einzige, welche durchweg die besten Resultate zu ergeben schien; eine Betrachtung der angegebenen Zahlenwerte wird jedoch zeigen, daß eine der anderen Kurven für die späteren Koagulationsstufen eine bessere Normale gebildet haben würde, da bei der Mehrheit der Zahlenreihen eine Tendenz zu einem leichten Ansteigen gegen das Ende der Koagulation hin besteht. Da wir uns jedoch mit relativen Werten zufrieden geben, so kommt dieser Umstand kaum in Betracht und die Mittelwerte werden demzufolge in ihrer Beziehung zueinander genauer sein, als die aus den einzelnen Zahlenreihen zu erwartenden.

Die Zahlen von Tabelle I zeigen, daß die von uns verwendete Vergleichsmethode für ein sehr weites Gebiet ausreicht. Die Lösung mit der größten Elektrolytkonzentration koagulierte mehrere tausend Mal so schnell, wie diejenige mit der kleinsten Konzentration — während die eine schon nach zwei Minuten einen Niederschlag zeigte, trat er bei der anderen erst nach Verlauf von vier Tagen ein. Wir sind so in der Lage Schlüsse zu ziehen, die nicht von der Genauigkeit abhängen, mit welcher die Koagulationskurve den tatsächlichen Prozeß wiedergibt, solange nämlich Punkte von gleicher Ordinate bei den verschiedenen Kurven der gleichen Stufe in diesem Prozesse entsprechen.

In Tabelle II haben wir die Punkte von einigen Versuchsserien mit Natriumsulfat und Natriumchlorid vereinigt. Die erste Vertikalspalte enthält einige Experimentalangaben für die betreffende Reihe. In der zweiten Kolumne ist das Volumen der zugesetzten Salzlösung, und in der dritten sind die wie vorher aus den Kurvenver-

Tabelle II

Versuch	ccm der zugesetzten Salzlösung	Relative Koagulationsgeschwindigkeiten
I. Mit Na_2SO_4 „Heiße“ Methode Gesamtvolumen = 215 ccm	5,4	1,00
	5,8	2,29
	6,2	4,98
	6,6	8,22
	7,0	14,8
	7,5	28,0
	8,0	55,7
	9,0	163
	10,0	368
	11,0	771
	12,0	1490
	13,0	2620
II. Mit Na_2SO_4 „Heiße“ Methode Gesamtvolumen = 212 ccm	7,0	1,00
	7,5	1,73
	8,0	3,23
	8,5	5,75
	9,0	9,5
	9,5	14,2
	10,0	24,5
	10,5	34,7
	11,0	51

Versuch	ccm der zugesetzten Salzlösung	Relative Koagulationsgeschwindigkeiten
III. Mit Na_2SO_4 „Kalte“ Methode Gesamtvolumen = 212 ccm	8,0	1,00
	8,5	1,36
	9,0	2,24
	9,5	3,27
	10,0	4,56
	10,5	6,2
	11,0	8,3
	11,5	11,1
	12,0	16,3
IV. Mit NaCl „Kalte“ Methode Gesamtvolumen = 210 ccm	4,0	1,00
	4,5	2,28
	5,0	3,50
	5,5	6,2
	6,5	11,9
	7,5	26,0
	8,5	41,1
V. Mit NaCl „Kalte“ Methode Gesamtvolumen = 210 ccm	4,5	1,00
	5,0	1,76
	6,0	4,78
	7,0	9,0
	8,0	16,6
	9,0	25,6
	10,0	41,2

hältnissen abgeleiteten Mittelwerte angegeben, wobei die Geschwindigkeit der langsamst koagulierenden Lösung als Normale gewählt wurde. Die Serien der Tabelle I bilden Versuch I in Tabelle II, die letzte Spalte wurde nach der neuen Normalen umgerechnet.

1 ccm der Na_2SO_4-Lösung enthielt $1{,}41 \times 10^{-6}$ Gramm-Mol. Na_2SO_4
1 ccm der NaCl-Lösung enthielt $1{,}056 \times 10^{-4}$ Gramm-Mol. NaCl.

Es zeigt sich, daß die Koagulationsgeschwindigkeit mit der Zunahme der Salzkonzentration stark ansteigt. Die Beziehung zwischen beiden läßt sich mit ziemlich guter Annäherung ausdrücken durch die Formel:

$$\left(-\frac{dm}{dt}\right) = Konst.\, c^p,$$

wo *m* die Konzentration des Kolloids *c*, diejenige des Salzes und *p* eine Konstante bedeuten; d. h. also, daß die Koagulationsgeschwindigkeit einer gewissen Wirkung der Salzkonzentration proportional ist.

An dieser Stelle haben wir eine wichtige Korrektion zu beachten. Einige von den Anionen werden durch die positiven Kolloidpartikeln adsorbiert und dadurch aus der Lösung entfernt. Aus H. Freundlich's bereits angeführten Adsorptionsresultaten wissen wir, daß die relative Adsorption bei den einwertigen Ionen nur gering ist und bei unseren Berechnungen keiner Beachtung bedarf. Bei den zweiwertigen Ionen jedoch beläuft sich der adsorbierte Anteil auf ein Viertel oder mehr von der gesamten zugesetzten Menge. Bei Versuchen, die nur ein kleines Salzkonzentrationsgebiet umfassen, gelangt man zu einer guten Uebereinstimmung mit der oben erwähnten Exponential-Formel, wenn man die gesamte zugesetzte Salzmenge (Anion) gleich *c* setzt; nur der Index *p* besitzt einen höheren Wert. Die Notwendigkeit, *c* in Beziehung zur Salzkonzentration in der Lösung zu bringen, trat sofort klar zutage, sobald Versuche über ein weites Konzentrationsgebiet angestellt wurden. So z. B. stimmten die Resultate bei Versuch I in Tabelle II mit der Wirkungsregel nicht überein, wenn man nicht die Korrektionen für die Adsorption anbrachte, so daß sich *c* auf die Anionenkonzentration in der Lösung bezog.

Ein weiterer Zweifel besteht in bezug auf die Adsorption; variiert die durch die Kolloidteilchen bei Koagulation adsorbierte Anionenmenge mit der Geschwindigkeit, mit der die Koagulation stattfindet, d. h. mit der Konzentration des Salzes in der Lösung? Aus der Adsorptionsgleichung $y = Konst.\, c^{\frac{1}{n}}$ konnten wir diese Tatsache als sicher erwarten. Die bei den Versuchen erreichte Genauigkeit genügte jedoch

nicht, um diese Frage direkt aufklären zu können, wie sich später aus Fig. IV ersehen lassen wird.

Ungünstigerweise stellte sich die Notwendigkeit einer Adsorptionskorrektion erst heraus, als bereits alle Versuche abgeschlossen waren. Daher war es nicht möglich, einen genauen Korrektionswert hierfür zu erhalten, und zwar mit Rücksicht auf den Umstand, daß zu verschiedenen Gelegenheiten bereitete Lösungen für diesen Zweck (z. B. wegen der Unterschiede in Größe und Oberfläche der Teilchen) nicht vergleichbar waren. Die einfachste Methode wäre natürlich die Titration eines Musters der Kupferlösung mit $K_4Fe(CN)_6$ — wie oben in § 5 beschrieben — gewesen. Man muß allerdings bekennen, daß die im letzten Paragraphen aufgeworfene Frage die Resultate solcher Titrationen in ihrer Anwendung auf die Adsorption, die wir doch bestimmen möchten, nur annähernd wiedergibt.

Die Art des Verfahrens war daher die folgende. Die Kurve, log (Koagulationsgeschwindigkeit): log (Anionenkonzentration), wurde für die längste Versuchsreihe — die gerade beschriebene — entworfen. Ohne die Korrektion für die Adsorption ist das keine gerade Linie. Der für die Umformung der Kurve in eine Gerade nötige Wert wurde durch Probieren gefunden — und zwar sowohl für den Fall einer konstanten Korrektion, wie für solche, die auf das Adsorptionsgesetz zu beziehen waren. Diese Korrektion stimmte mit dem aus verschiedenen Versuchen mit $K_4Fe(CN)_6$ bei anderen Lösungen abgeleiteten Adsorptionswert überein.

Die folgenden drei Kurven (Fig. 4) wurden für Versuch I erhalten. Kurve I erläutert die Beziehung zwischen dem Logarithmus der Koagulationsgeschwindigkeit und dem der Salzkonzentration, unkorrigiert für die Adsorption. Kurven II und III zeigen dieselbe Beziehung nach Vornahme der Korrektion für die Adsorption — wobei diese für die erstere eine konstante Menge (= 2,5 ccm) ausmachte, während bei der letzteren Kurve die Korrektionen auf das Adsorptionsgesetz bezogen waren (und von 2,65 ccm für die niedrigste bis zu 3,25 ccm für die größte Konzentration variierten). Es fand sich, daß die Punkte um so annähernder in der Geraden lagen, wenn die erstere Korrektion unbedeutender als die letztere war. Die Korrektion von 2,5 ccm entspricht einem Adsorptionswert von $3,5 \times 10^{-6}$ Gramm-Mol. von $(SO_4)''$, d. h. ungefähr 7×10^{-6} Grammäquivalenten. Aus § 5 wissen wir, daß die Adsorption des vierwertigen Ions in einer Reihe von Versuchen von 3,5 bis zu 6×10^{-7} Gramm-Mol. für 50 ccm Kolloidlösung variierte, d. h. von 5,6 bis zu $9,6 \times 10^{-6}$ Grammäquivalenten für je 200 ccm.

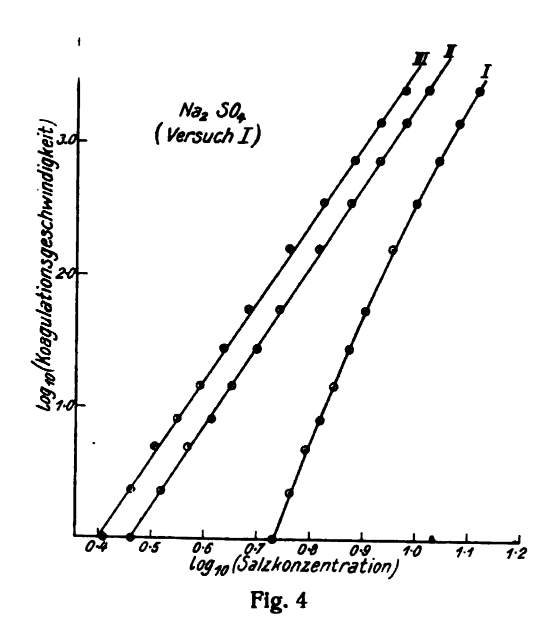


Fig. 4

Aus der Gleichung $\left(-\frac{dm}{dt} = Konst.\, c^p,\right)$ ergibt sich

$$\frac{d\log\left(-\frac{dm}{dt}\right)}{d\log c} = p.$$

Daher ergibt uns die Neigung der Geraden in Fig. 4 den Wert von p. Wir erhalten so für $p = 6{,}0$ sowohl für II wie für III, da beide Linien nahezu parallel verlaufen.

Bei den beiden anderen Natriumsulfatversuchen, welche in Tabelle II aufgeführt werden, war das Beobachtungsgebiet nicht umfangreich genug, um für die Größe der Adsorptionskorrektion einen bestimmten Anhalt zu geben. Es wurde daher der aus dem ersten Versuch erhaltene Wert, nämlich 2,5 ccm verwendet. Wenn wir die Logarithmen der Koagulationsgeschwindigkeiten und der korrigierten Konzentrationen, wie oben geschehen, einsetzen, so erhalten wir für den Wert p in Versuch II 6,2 und in Versuch III (wo die Lösungen nach der „kalten“ Methode behandelt wurden) 5,1.

Eine Adsorption von 7×10^{-6} Grammäquivalenten (wie für Versuch I bestimmt) entspricht 0,07 ccm einer NaCl-Lösung, wie sie für Versuche IV und V angewendet wurde. Diese geringe (praktisch zu vernachlässigende) Korrektion wurde vor dem Entwerfen der diesen

Versuchen entsprechenden Kurven angebracht (Fig. 5). Die beiden in IV und V gegebenen Werte von p sind beziehungsweise 4,8 und 4,6.

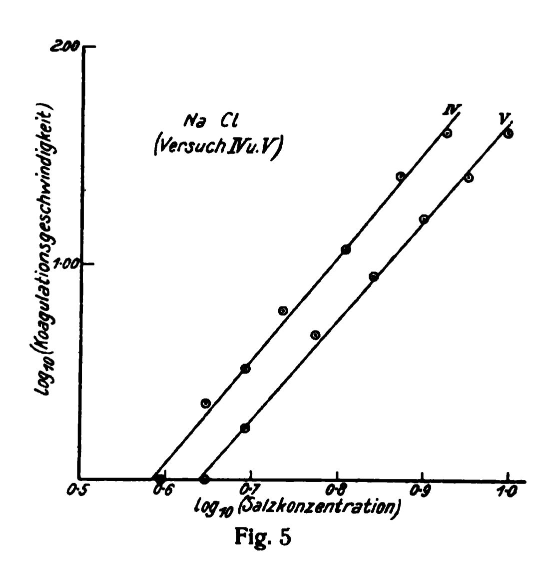


Fig. 5

Eine Anzahl von Versuchen mit einwertigen Anionen unter Anwendung der „heißen" Methode ergab für p einen Wert nahe an 6,0, obgleich dies Verfahren, wie bereits festgestellt, bezüglich seines Wertes nicht zuverlässig sein sollte. Dieses Ergebnis bildet indessen einen weiteren Beweis zugunsten der Annahme, daß beim Vergleich der Koagulationskurven die Wirkung der letzten Erhitzung ausgeschaltet wird, weil die Wirkung hier in der Verringerung des Koagulationsbetrages besteht, während bei den Versuchen mit Natriumsulfat gerade das Gegenteil eintritt.

Es zeigt sich, daß der Index p für einwertige wie für zweiwertige Anionen etwa den gleichen Wert hat. Bei dem „kalten" Behandlungsverfahren haben die Resultate die Tendenz, einen ganz wenig geringeren Wert aufzuweisen, als diejenigen von der „heißen" Methode. Dieser Unterschied kann darauf zurückgeführt werden, daß sich bei der „kalten" Methode die Partikeln nicht so rasch zusammenballen und absetzen, wie bei der „heißen". Dieses deutliche Zögern bei der Koagulation ist um so deutlicher, je schneller der Prozeß — bei kurzen Perioden — verläuft, und demzufolge scheint das Zunehmen der Koagulationsgeschwindigkeit mit der Salzkonzentration geringer zu sein.

Einige wenige Versuche wurden auch mit Kaliumbromid und mit Kaliumnitrat ausgeführt, welche lehrten, daß diese Salze sich genau wie Natriumchlorid verhalten.

Hier sei auch erwähnt, daß, wenn wir R für die Koagulationsgeschwindigkeit setzen, so daß $R = Konst. c^p$ ist, daß wir dann sofort schreiben können:

$$R \cdot \frac{dc}{dR} = \frac{1}{p} \cdot c,$$

d. h. die Zunahme in der Konzentration, welche erforderlich ist, um eine bestimmte relative Vergrößerung in der Koagulationsgeschwindigkeit hervorzurufen, ist der bestehenden Konzentration proportional. Wenn wir also diese Gleichungen mit der Adsorptionsgleichung zusammenstellen, so haben wir:

$$y = Konst.\ c^{\frac{1}{n}}$$

$$R = Konst. y^{np}$$

und

$$R \frac{dy}{dR} = \frac{1}{n \cdot p} \cdot y.$$

8. Veränderung der Koagulationsgeschwindigkeit mit der Kolloidkonzentration.

Es wurden auch Versuche mit Kolloidlösungen verschiedener Konzentration angestellt, um den Einfluß von der Konzentration der Teilchen in der Flüssigkeit auf ihre Koagulationsgeschwindigkeit zu bestimmen. Das Gesamtvolumen der Lösung wurde dabei konstant gehalten und hergestellt aus bestimmten Mengen der ursprünglich bereiteten Kupferlösung unter Hinzufügung der nötigen Mengen destillierten Wassers. Die Menge des in jedem Falle zugegebenen Elektrolyten war stets die gleiche. In diesen Versuchsserien, also beim Vergleich von Lösungen verschiedener Kolloidkonzentration, wurden die gleichen Stufen des Prozesses erreicht, sobald in jedem Falle die gleichen Anteile an Kupfer gefällt worden waren. Die Regel über die Konstanz des Zeitverhältnisses für jedes Kurvenpaar gilt also auch hier. Indessen ist zu bemerken, daß der reziproke Wert dieses Verhältnisses nicht der relativen Koagulationsgeschwindigkeit der beiden Lösungen entspricht, da wir unter „Koagulationsgeschwindigkeit" die Schnelligkeit der Kolloidfällung verstehen. Wir wollen annehmen, daß wir zwei Lösungen hätten, bei denen die Kolloidkonzentrationen in derselben Zeit auf den halben Wert rücken. Das Zeitverhältnis ist gleich, aber die Koagulationsgeschwindigkeiten sind nicht dieselben, wenn die Lösungen nicht ursprünglich gleiche Konzentration besitzen; die kon-

zentriertere Lösung läßt mehr Kolloid ausgeflockt fallen. Wir müssen daher bei diesen Versuchen die verschiedenen Lösungen in bezug auf ihr „Zeitverhältnis" betrachten.

Bei diesen Versuchreihen mußte auch eine Korrektion für die Adsorption des zweiwertigen Ions berücksichtigt werden. Denn da die Kupferkonzentration nicht in allen Lösungen die gleiche war, so variierte daher auch einerseits die Menge an adsorbiertem Salz und andererseits in umgekehrter Weise der in der Lösung unadsorbiert gebliebene Teil. Um die Resultate untereinander vergleichbar zu gestalten, wurde das Zeitverhältnis für jede Kurve auf dasjenige reduziert, welches bestanden hätte, wenn die Anionenkonzentration in der Lösung selbst die gleiche gewesen wäre. Diese Korrektion wurde aus den Resultaten der vorhergehenden Abteilung hergeleitet.

Es stellte sich bei der durch Zufügung von Na_2SO_4 (bei Anwendung der kalten Methode) hervorgerufenen Koagulation heraus, daß die Zeiten, welche nötig waren, damit die Konzentration an kolloidem Kupfer auf einen gewissen Teilbetrag ihres Anfangswertes fiel, der Anfangskonzentration des Kolloids umgekehrt proportional waren. Der wirkliche Koagulationsbetrag für jeden vorliegenden Fall ist natürlich der Konzentration proportional. Daher ist die Koagulationsgeschwindigkeit — diejenige Geschwindigkeit, mit welcher kolloide Teilchen zusammentreten — direkt proportional dem Quadrat der Anfangskonzentration.

Wenn R die mittlere Koagulationsgeschwindigkeit innerhalb einer bestimmten Periode t darstellt, so wird Rt der tatsächliche Betrag der Koagulation in dieser Periode, und $\frac{1}{m} \cdot Rt$ der Teilbetrag des gesamten m sein.

Für korrespondierende Punkte gilt daher:

$$\frac{1}{m_1} R_1 t_1 = \frac{1}{m_2} R_2 t_2 = \text{usw.}$$

Experimentell wurde gefunden:

$$t_1 : t_2 \ldots . = \frac{1}{m_1} : \frac{1}{m_2} : \ldots ,$$

daher

$$\frac{1}{m_1^2} R_1 = \frac{1}{m_2^2} R_2 = \text{usw.}$$

oder

$$R = Konst.\ m^2.$$

Tabelle III enthält die Ergebnisse mehrerer Versuchsreihen, welche das erläutern. Die erste Spalte gibt die besonderen Versuchsdaten für jede Serie an, die zweite enthält die bei jedem Versuch verwendete Menge der ursprünglichen Kupferlösung, die dritte das

mittlere Zeitverhältnis für die Koagulationskurve (bezogen auf die erste der Reihen), die vierte Spalte diese letzteren in der oben angegebenen Weise korrigierten Werte. Es stellte sich heraus, daß die besten, d. h. die den theoretischen Werten in der fünften Spalte am nächsten kommenden Resultate dadurch erhalten wurden, daß man die Adsorption etwas geringer, als wie aus den Versuchen der letzten Abteilung gefunden, ansetzte, nämlich zu 1,6 ccm Na_2SO_4-Lösung für 200 ccm des Kolloids. Das würde einer Adsorption des Sulfations im Betrage von $4{,}5 \times 10^{-6}$ Grammäquivalenten für 200 ccm der kolloiden Lösung entsprechen.

Tabelle III

Versuch	Menge der ursprünglichen Kolloidlösung ccm	Zeitverhältnis		
		Gefunden	Korrigiert	Berechnet $\left(t = \text{Konst.} \frac{1}{m}\right)$
I. Mit 7,0 ccm Na_2SO_4-Lösung. Gesamtvolumen = 157 ccm	150	1,00	1,00	1,00
	125	1,02	1,21	1,20
	100	1,12	1,56	1,50
	75	1,15	1,88	2,00
	50	1,78	3,40	3,00
	25	3,25	7,20	6,00
II. Mit 9,0 ccm Na_2SO_4-Lösung. Gesamtvolumen = 209 ccm	200	1,00	1,00	1,00
	150	1,07	1,39	1,33
	100	1,20	2,01	2,00
	75	1,35	2,55	2,67
	50	1,80	3,82	4,00
	25	3,42	8,14	8,00
III. Mit 6,0 ccm Na_2SO_4-Lösung. Gesamtvolumen = 156 ccm	150	1,00	1,00	1,00
	100	0,96	1,43	1,50
	50	1,31	3,18	3,00
IV. Mit 5,0 ccm Na_2SO_4-Lösung. Gesamtvolumen = 155 ccm	150	1,00	1,00	1,00
	100	0,90	1,50	1,50
	50	1,07	2,78	3,00

Die Lösungen wurden nach dem „kalten" Verfahren behandelt. 1 ccm Na_2SO_4-Lösung enthielt $1{,}41 \times 10^{-6}$ Grammol Na_2SO_4.

Bei der Anwendung von NaCl als koagulierendes Mittel („kaltes" Verfahren!) stimmte diese Gleichung nicht.

So z. B. entsprachen bei einer Versuchsreihe der für den Versuch angewandten Mengen der ursprünglichen Kolloidlösung

150, 125, 100, 75 und 50 ccm

die Zeitverhältnisse

1,00, 1,27, 1,71, 2,32 und 5,60,

an Stelle der aus der Theorie berechneten

1,00, 1,20, 1,50, 2,00 und 3,00.

Bei einer anderen Reihe mit

150, 100, 75 und 55 ccm

der Originallösung bei den verschiedenen Versuchen betrugen die „Zeitverhältnisse"

1,00, 1,99, 3,09 und 5,90.

Wir haben gesehen, daß die Koagulation mit diesem Salz Anzeichen von Reversibilität aufweist (§ 6). Bis zu welchem Umfange dies bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, wurde bis jetzt noch nicht untersucht, mit Ausnahme des am Ende dieses Abschnittes beschriebenen Falles, wo die Menge des gegenwärtigen Koagulums die Geschwindigkeit der Koagulation nicht zu beeinträchtigen scheint. Immerhin wird jede Art von Umkehrbarkeit, welche mit der Konzentration (der Kolloidsubstanz) nicht ebenso schnell wie das Quadrat dieser Konzentration zunimmt, einen derartigen Effekt zustande bringen, wie derjenige ist, dessen Erklärung wir suchen; denn im Vergleich zu dem Quadratgesetz für die tatsächliche Koagulation wird jede derartige Umkehrbarkeit die Fällung der schwachen Lösung relativ mehr als die der starken verlangsamen.

Bei den unter dieser Abteilung beschriebenen Versuchen hatten wir die Koagulation von Lösungen verschiedener Konzentrationen quantitativ zu vergleichen. Es bleibt daher zu erwägen, in welcher Weise die erhaltenen Resultate durch diejenigen Behandlungsmethoden der Lösungen (das „heiße" und das „kalte" Verfahren), die wir durchgehends verwendet haben, beeinträchtigt werden. Wurden Lösungen gleicher Konzentration miteinander verglichen, so wurden dadurch die Folgen der Behandlungsweise ausgeschaltet, da sie für alle Lösungen gleich war. Sie fallen jedoch heraus bei den Versuchen dieser Abteilung, soweit sie nicht der Lösungskonzentration proportional sind — indem nämlich korrespon-

dierende Punkte in den Koagulationspunkten zugeordnet bleiben, wenn nur die Ordinaten gleichwertiger Einwirkung unterliegen.

Da wir es daher bei dieser Reihe mehr mit der Genauigkeit der individuellen Kurven zu tun haben, so wurden die obigen Versuche mit Hilfe der „kalten" Methode ausgeführt. Auf diese Weise fanden wir, daß die Koagulationsgeschwindigkeit bei den nichtreversiblen Fällungen mit Natriumsulfat proportional dem Quadrat der Kolloidkonzentration ist.

Das ist das einfache Massenwirkungsgesetz, dessen Gültigkeit für die Koaleszenz diskreter Partikel wir erwarten mußten.

Wenn nun dieses Gesetz für alle Temperaturen gelten soll, dann wird die Extrakoagulation, welche bei Anwendung des „heißen" Verfahrens auftritt, sobald die Lösung vor dem Absetzenlassen schnell erhitzt wird, dem Quadrate der Lösungskonzentration proportional sein. Derartige Versuche scheinen einen schnelleren Anstieg der Koagulationsgeschwindigkeit bei zugleich wachsender Konzentration zu zeigen, als er ohne die Wirkung des Erhitzens bestehen würde, indem hierbei die stärkeren Lösungen prompter gefällt wurden. Hierfür wurde die experimentelle Bestätigung erbracht. Bei einigen Versuchsserien war das Zeitverhältnis vor Anbringung der Korrektur für die Adsorption, nahezu umgekehrt proportional zu der Konzentration. Diese Korrektion verdarb natürlich die Uebereinstimmung der Resultate, und zwar in der oben angegebenen Richtung.

Zur Vervollständigung dieser Studien über Koagulationsgeschwindigkeit war auch noch zu prüfen, ob die Anwesenheit von bereits koaguliertem Material irgendeinen Einfluß ausübte. Ein Teil des mit Na_2SO_4-Lösung koagulierten Kupfers wurde mit destilliertem Wasser gut ausgewaschen, um es von Elektrolytspuren zu befreien, und dann mit einem Teile der reinen kolloiden Lösung geschüttelt. Vor und nach diesem Versuch wurde die Konzentration dieser Lösung bestimmt. Es ließ sich jedoch keinerlei wahrnehmbare Einwirkung feststellen. Weiterhin wurden zwei gleiche Volumina der Kolloidlösung, zu denen gleiche Mengen von Natriumsulfat zugefügt waren, nebeneinander beobachtet, während sie fortwährend leicht gerührt wurden. Bei Eintreten der Koagulation wurden 10 ccm der Flüssigkeit in Zwischenräumen aus jeder entnommen, und zwar wurde in dem einen Falle nur die klare Flüssigkeit entnommen, während man im anderen Falle soviel Niederschlag als möglich in die Pipette einsog. Bei der ersten Lösung häuft sich daher das Präzipitat rasch an, während es bei

der anderen fast ebenso schnell entfernt wird, wie es sich bildet. Sobald nun nach einiger Zeit 25 ccm der klaren Flüssigkeit aus jeder entnommen und titriert wurden, ließ sich dennoch kein Unterschied als Resultat dieser verschiedenen Behandlungsweise entdecken. Auch wenn die Flüssigkeiten, an Stelle dieser Prüfung nach dem „kalten" Verfahren, gemäß dem „heißen" Verfahren erhitzt wurden (die eine mit der großen Niederschlagsmenge und die andere ohne Niederschlag), so stellte sich dennoch kein wahrnehmbarer Unterschied zwischen beiden Proben ein. Das koagulierte Material wird daher für alle praktischen Zwecke aus dem Wirkungsbereich entfernt und nimmt an der Fällung des Kolloidrestes in dem Falle keinen bemerkbaren Anteil, wenn die Koagulation unter Zusatz von Natriumsulfat mit zweiwertigem Anion hervorgerufen wird.

Die soeben beschriebenen vergleichenden Versuche wurden mit kolloiden Kupferlösungen wiederholt, denen $NaCl$ als Koagulator zugesetzt worden war. Aehnliche Resultate wurden erhalten, wenn die Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur gehalten wurden, indem die Koagulationsgeschwindigkeit anscheinend unabhängig von der Menge des gegenwärtigen Koagulums blieb. Sobald man einen Teil der Lösung mit etwas Niederschlag erhitzte, ging natürlich etwas von demselben in Lösung, wie in § 6 bereits erwähnt wurde.

9. Allgemeine Schlußfolgerungen.

Das „Quadrat"-Gesetz, dessen Gültigkeit für den Koagulationsprozeß wir feststellten (bei welchem es die Beziehung zwischen der Koagulationsgeschwindigkeit und der Kolloidkonzentration ausdrückt), steht im Einklang mit dem Grundgesetz der Massenwirkung und zeigt an, daß die Koagulation direkt durch die gegenseitige Anziehung der Teilchen hervorgerufen wird. Es ist unvereinbar mit jeglicher Art von Kondensation der Teilchen um andere Kerne als um die Ionen herum.

Nun entsteht die Frage, was sich in der Lösung während der Anfangsstufe des Prozesses vor Eintreten der Fällung abspielt. Es bestehen zwei Möglichkeiten: entweder dient dieser Zeitabschnitt zur Adsorption der Elektrolytionen — indem also die Koagulation einsetzt, sobald diese Adsorption einen bestimmten Wert erreicht hat — oder die Teilchen beginnen, während die Adsorption mehr oder weniger schnell verläuft, praktisch sofort zusammenzutreten, erreichen

jedoch noch nicht die Größe sichtbarer „koagulierter" Teilchen so lange, bis diese Assoziation eine gewisse Stufe erreicht hat, bei welcher Fällung eintritt.

Die Wahrscheinlichkeit spricht ganz zugunsten der zweiten Erklärung. Der Vergleich der Koagulationskurven in § 7 lehrt, daß die Dauer dieser Initialperiode der Dauer jeglicher anderen Stufe in der Koagulation genau proportional ist, als ob die Prozesse von durchaus gleicher Natur wären. Weiterhin zeigen Zeitversuche über die Adsorption, daß dieser Prozeß nahezu augenblicklich vollendet wird[1]), während bei Koagulationsversuchen die anfängliche Ruheperiode sich manchmal über mehrere Tage erstreckte.

Ebenso fand man, daß das Größenwachstum der Teilchen vor Einsetzen der Präzipitation eintritt. S. E. Linder und H. Picton[2]) beobachteten, daß die Zugabe weniger Tropfen einer stark verdünnten Natriumchloridlösung zu einer filtrierbaren Lösung von Arsensulfid die Filtrierbarkeit aufhob, ohne jedoch Koagulation hervorzurufen. Weiter fanden sie[3]), daß die Diffusionsgeschwindigkeit von Arsensulfidlösung durch Zugabe einer zur Koagulierung vollständig unzureichenden Menge von Ammoniumchlorid merklich verringert wurde.

Ferner beobachteten sie den Koagulationsprozeß unter dem Mikroskop, indem sie einen Tropfen der Salzlösung mit der Peripherie eines Tropfens von Arsensulfidlösung unter einem Deckgläschen in Berührung brachten. Zunächst war nur ein gelbes klares Gesichtsfeld zu sehen, worauf die Ausbreitung der Koagulationswelle folgte. „An der Spitze der Welle war die Entstehung des Hydrogels aus dem Hydrosol deutlich sichtbar; zuerst erschien ein matter Schleier vibrierender Teilchen, die jedoch zu klein waren, als daß man sie mit Sicherheit verfolgen konnte; dieselben nahmen an Größe schnell zu bei sich allmählich verlangsamender Bewegung, bis die Körnchen in einem gewissen kritischen Moment sich an die freie Oberfläche des Hydrogels und aneinander anzulegen begannen, wobei jede Bewegung aufhörte."

Die tatsächliche Präzipitation geht daher neben den späteren Agglutinationsstufen der Teilchen einher. Da jedoch alle diese Bindungen mit einer dem Quadratgesetz entsprechenden Geschwindigkeit stattfinden, so folgt daraus, daß die Geschwindigkeit, mit der

---

[1]) Davis, Journ. Chem. Soc. Trans. **91**, 1666 (1907); vgl. auch Schmidt, Zeitschrift f. physik. Chem. **74**, 704 (1910).

[2]) Journ. Chem. Soc. Trans. **67**, 63 (1895).

[3]) Journ. Chem. Soc. Trans. **87**, 1906 (1905).

gewisse Stufen des Prozesses, namentlich die Fällung, erreicht werden, ebenfalls in Uebereinstimmung mit diesem Gesetz steht — dabei bezieht sich die Konzentration m in der Formel $\left(-\frac{dm}{dt}\right) = km^2$ auf die Konzentration des noch in Lösung befindlichen Kolloids, da der gefällte Teil zu inaktiv geworden ist, wie oben experimentell dargelegt war (§ 8).

Es wurde bereits festgestellt, daß wegen der Behandlungsweise der Lösungen den Resultaten der einzelnen Kurven nicht allzu große Wichtigkeit zugeschrieben werden durfte. Immerhin fand sich bei Prüfung der Kurven bei manchen eine allgemeine Tendenz, sich obiger Beziehung anzupassen, d. h. der davon abgeleiteten Gleichung $m(t-\beta)$ = konstant zu entsprechen; wobei β meist praktisch gleich Null war.

Die Frage nach der Beziehung zwischen Adsorption und Koagulation ist natürlich von großer Bedeutung. Wir wollen sie unter einer anderen Beleuchtung betrachten und das Verhalten der einzelnen Teilchen in Betracht ziehen. Die Adsorption der Ionen hängt ab von der Häufigkeit der Zusammenstöße zwischen ihnen und den Teilchen. In jedem ganz geringen Zeitabschnitt ändert sich für die verschiedenen Teilchen daher die Anzahl der so adsorbierten Ionen. Diese Differenzierung kann bei einigen Teilchen dazu führen, daß sie die für die Koagulation erforderlichen Bedingungen vor anderen erreichen — unter der Annahme, daß das Teilchen zu einem derartigen für die Koagulation erforderlichen Zustand kommt, sobald es eine ganz bestimmte Zahl von Ionen adsorbiert hat. Man könnte daran denken, daß das für die Tatsache spräche, daß nämlich die Fällung in einem über ein begrenztes Zeitintervall ausgedehnten Prozeß besteht, da einzelne Kupferteilchen vor anderen gefällt werden. Je größer, unter dieser Hypothese der Zusammenstöße, die Zahl der durch die Teilchen adsorbierten Ionen ist, um so größer werden auch die Unterschiede in der Anzahl der von verschiedenen Teilchen adsorbierten Ionen in einem gegebenen Zeitabschnitt sein, aber um so geringer werden diese Unterschiede in Verbindung mit der insgesamt adsorbierten Anzahl. Dies ist nur eine allgemeine Fassung (von unserem Gesichtspunkte aus) von J. Bernouilli's Theorem der Wahrscheinlichkeitstheorie.

Nun ist die Anzahl der von einem einzelnen Teilchen adsorbierten Ionen, wenn das Kolloid koaguliert wird, wahrscheinlich sehr

groß. Aus der Menge von zur Koagulation einer Silberlösung erforderlichem Aluminiumsulfat, in welcher die Teilchen ausgezählt wurden, schloß E. F. Burton[1]), daß die Gesamtladung der von jedem Teilchen aufgenommenen Aluminiumionen sich auf $2,8 \times 10^{-2}$ E. S. E. (unter der Annahme, daß alle Aluminiumionen adsorbiert würden) belief. Da die Ionenladung (einwertiges Ion) $4,7 \times 10^{-10}$ E. S. E. beträgt, so beläuft sich die Anzahl der einwertigen, durch jedes Teilchen adsorbierten Ionen auf etwa 6×10^{7}.

Bei einer so großen Zahl, und wenn die Anzahl der Kolloidteilchen in der Lösung ziemlich groß ist (wie es bei allen Lösungen der Fall ist, bei denen die Koagulation studiert wurde), besagt J. Bernouilli's Theorem, daß die größte zu erwartende Differenz (für alle mit Ausnahme eines kleinen Bruchteils von 1 Proz. dieser Teilchen) in der Anzahl der durch die verschiedenen Teilchen adsorbierten Ionen nur den kleinen Bruchteil von 1 Proz. von der Gesamtzahl des durch jedes derselben Adsorbierten ausmacht.

Wenn nun die Adsorption der Ionen mit einer konstanten Geschwindigkeit vor sich geht, so drückt die verhältnismäßige Kleinheit der erwähnten Differenz aus, daß die Hauptmenge der Teilchen einen gewissen Zustand in ziemlich derselben Zeit erreicht, und daß sie dann nach unserer Voraussetzung alle zugleich koagulieren sollen.

Wir wollen indessen annehmen, daß die Adsorption sich in ihrem Verlaufe allmählich verlangsamte, was bedeutend wahrscheinlicher ist[2]). Hieraus wird sich eine verhältnismäßige Adsorptionsbeschleunigung bei den Partikeln mit weniger Ionen ergeben, und eine verhältnismäßige Verzögerung für diejenigen mit einer größeren Zahl von Ionen. Der Unterschied zwischen ihnen würde daher vermindert werden. Immerhin könnte sich ergeben, daß die für die Adsorption der letzten wenigen Ionen erforderliche Zeit viel länger ist, als diejenige, die für die Adsorption ihrer Hauptmasse nötig ist. Dann können die Teilchen irgendeine bestimmte Adsorptionsstufe zu verschiedenen Zeiten erreichen. Wenn das Erreichen dieses Zustandes Bedingung für die Koagulation wäre, so hätten wir hierin eine Erklärung der Koagulationskurve zu suchen. Die Veränderlichkeit der Koagulationsgeschwindigkeit für verschiedene Salzkonzentrationen in der Lösung würde einfach auf die Variation der Zeit zurückzuführen

---

1) Phil. Mag. (VI) 12, 472 (1906).

2) Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie 172.

sein, welche die Teilchen zu ihrer Ladung mit einer bestimmten Anzahl von Ionen brauchten.

Mit Bezug auf jede derartige Theorie ist zu erwähnen, daß sie das ausgesprochene Ende des Adsorptionsprozesses bei diesem Punkte, etwa dem Sättigungspunkte (oder isoelektrischen Punkte) bedingt. Adsorptionsversuche mit kolloidem Material, wie etwa diejenigen von H. Freundlich, die sich über größere Konzentrationsgebiete als die unserigen bei den studierten Koagulationsversuchen erstrecken, weisen keinerlei derartige Haltepunkte im Adsorptionsprozeß auf. Der Schmidt'sche „Sättigungspunkt" wurde bei sehr konzentrierten Lösungen erreicht und darf daher hier nicht zugrunde gelegt werden. Weiter würde jede derartige Hypothese, welche die Koagulationsgeschwindigkeit von der progressiven Annäherung der Teilchen an eine besondere Stufe des Adsorptionsprozesses abhängig macht, bedingen, daß die Geschwindigkeit, mit welcher kolloide Substanz in Lösungen verschiedener Kolloidkonzentration niedergeschlagen wird, einfach der Konzentration proportional sein müßte; das bedeutet, um die Ausdrucksweise im § 8 zu gebrauchen, daß die „Zeitverhältnisse" für Lösungen verschiedener Kolloidkonzentration aber gleicher Salzkonzentration der Einheit gleich sein müßten. Das würde sicherlich mehr und mehr eintreten, je langsamer die Koagulation fortschritte, selbst wenn bei den schnelleren Koagulationen die Anzahl der teilnehmenden Teilchen den bedeutenderen Faktor bildete.

Diese Konsequenz steht nicht im Einklang mit den Versuchen von § 8. Die Konstanz der Zeitverhältnisse in § 7 beweist, daß die bei dem Koagulationsprozeß beteiligten Faktoren bei schnellem wie bei langsamem Verlauf desselben die gleichen sind.

Diese Erwägungen lehren, daß eine Hypothese wie die obige nicht imstande ist, eine ausreichende Erklärung der Koagulation zu gewährleisten.

Auf eine Differenzierung der soeben angenommenen Natur zwischen den Teilchen brauchen wir nicht zurückzugreifen, um die Koagulationskurve zu erklären. Die bereits namhaft gemachte Erscheinung, daß die Dauer der Initialstufe der Dauer jeder anderen Stufe in dem Prozesse bei den Versuchen sowohl von § 7 wie von § 8 genau proportional ist — obwohl diese Initialstufe zwischen zwei Minuten und vier Tagen variiert —, zwingt uns zu dem Schlusse, daß die für die Adsorption verbrauchte Periode unwichtig sei, daß also die Adsorption in einer sehr kurzen Zeit nach der Zu-

gabe des Salzes praktisch zu Ende geführt wird. Zu dieser Zeit werden Teilchen des Kolloids Mengen des Salzes (oder vielmehr der Ionen) aufgenommen haben, die von der Konzentration abhängen. Daraus scheint sich ein Zusammenhang zwischen Koagulationsgeschwindigkeit und der Menge des Adsorbierten ganz von selbst, wenn nicht sogar mit Notwendigkeit, zu ergeben.

Bevor wir dazu übergehen, uns mit der Wahrscheinlichkeit einer Hypothese auf dieser Grundlage näher zu beschäftigen, wollen wir zweier Ueberlegungen gedenken, die sich aus den Versuchen von § 7 herleiten. Erstens, wenn die Adsorptionsgesetze Gültigkeit haben, dann bleibt bei diesen Versuchen die Menge der adsorbierten Anionen nicht konstant, und es besteht kein Anzeichen dafür, daß für die Koagulation die voraufgehende Adsorption einer bestimmten Minimalmenge erforderlich wäre. Der einzige Unterschied zwischen den verschiedenen untersuchten Lösungen ist ein solcher des Grades — eine Veränderlichkeit in der Geschwindigkeit der Koagulation, welche vollständig regelmäßig und kontinuierlich zu sein scheint.

In zweiter Linie besteht hier kein Anzeichen dafür, daß die Existenz eines isoelektrischen Punktes, wie sie von E. F. Burton[1]) und von J. Perrin[2]) studiert wurde, die Koagulation der Lösungen beherrscht. Es wäre zu erwarten gewesen, daß, wenn die Annäherung an einen solchen Punkt uns mit einem Maßstab für die Geschwindigkeit versehen hätte, mit welcher die Präzipitierung einsetzt, dann die Lösungen gegen die Zugabe von Salz um so empfindlicher geworden wären, je näher der Punkt gelegen hätte. Wenn z. B. die Koagulationsgeschwindigkeit umgekehrt proportional wäre zu der Differenz zwischen tatsächlicher Konzentration und derjenigen, welche die Lösung auf den isoelektrischen Punkt zu bringen erforderlich wäre (so daß die Geschwindigkeit bei Erreichung dieses Punktes unendlich groß sein würde), so würde die zur Verdopplung der Geschwindigkeit erforderliche Extra-Menge des Salzes mit dem Anwachsen der Konzentration nach und nach geringer werden. Wie wir aber gesehen (§ 7) haben, ist das Umgekehrte der Fall, indem dieser Zusatz der Salzkonzentration direkt proportional ist. Das gilt für Konzentrationen in der Lösung, die um mehr als den dreifachen Betrag variieren.

[1]) Phil. Mag. (VI), 12, 472 (1906), und (VI), 17, 583 (1909).
[2]) Journ. de Chim. phys. 1905, 50.

Einige Forscher richteten ihr Augenmerk auf die angeblich durch Potentialdifferenzen zwischen den Teilchen hervorgebrachte Koagulation, in Anlehnung an die Anziehungskräfte wie etwa bei Lord Rayleigh's bekannten Versuchen mit Wasserstrahlen und -tropfen. H. Freundlich[1]) z. B. hat angenommen, daß solche Potentialdifferenzen durch die Adsorption von verschiedenen Mengen von Salz seitens der Teilchen entstehen und sich aus der Unmöglichkeit der augenblicklichen Mischung zwischen Kolloidlösung und Elektrolyt ergeben, sobald letzterer zur ersteren zugegeben wird. Wenn eine derartige Heterogenität den einzigen bestimmenden Faktor bildete, so schiene die Erklärung schwierig, warum die Koagulation nicht noch stärker von der Art und Weise der Elektrolytzugabe abhängt, als sie es in Wirklichkeit tut. Damit zwischen den Teilchen Potentialdifferenzen hervorgebracht werden können, muß eine Asymmetrie irgendwelcher Art bestehen; aber, wegen der von uns beobachteten Regelmäßigkeit, müssen wir sie anscheinend in einer mit der Ionenadsorption zusammenhängenden Eigenschaft der Teilchen suchen. Bei der sehr geringen Geschwindigkeit, mit welcher die Koagulation bisweilen vor sich gehen kann, erscheint die Annahme, daß sich ein „Gleichgewichtszustand" bei der Adsorption einstellt, absolut zwingend zu sein.

Indessen gibt es noch einen anderen Weg, auf dem eine Asymmetrie auftreten kann. Insoweit, als die Teilchen sehr klein sind und sich den Bedingungen oder dem Zustand gewöhnlicher Moleküle nähern (wie z. B. aus ihrer Brown'schen Bewegung hervorgeht), können wir nicht behaupten, daß die Anzahl der einem einzelnen Teilchen angelagerten Ionen konstant bleibt — wie wir es könnten, wenn wir es mit dem Mittel für eine größere Oberfläche zu tun hätten. Wir sollten erwarten, daß die Molekularbewegung der Ionen und Teilchen zu Veränderungen über und unter das Mittel führen würden und daß die Koagulation vielleicht auf die sich ergebenden zeitweiligen Potentialdifferenzen, die zwischen den Teilchen entstehen, zurückzuführen ist. Die so entstehenden Anziehungskräfte können durch jede folgende Wiederverteilung der bereits an der Oberfläche der Teilchen gebundenen Ionen verstärkt werden.

Eine derartige Wiederverteilung kann zu weiteren Adsorptionsänderungen führen und dann zu einem ferneren Anwachsen der An-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 73, 385 (1910); Kapillarchemie (Leipzig 1909), 346.



ziehungskräfte, so daß eine ganz geringe anfängliche Potentialdifferenz zwischen den Teilchen unter gewissen Umständen zu größeren Potentialdifferenzen führen kann. Wenn außerdem die Brown'sche Bewegung eines jeden Teilchens zufällig in der Richtung gegenseitiger Annäherung liegt, so kann die Anziehungskraft mit größerer Wahrscheinlichkeit zu einer Vereinigung führen.

Weiterhin, wenn Vereinigungen zweier Teilchen gebildet worden wären, so würden dieselben genau den gleichen äußeren Umständen unterliegen, wie die Einzelteilchen vorher, so daß der Agglutinationsprozeß fortschreiten würde, bis die Teilchen groß genug geworden wären, um sich in Form eines Niederschlages abzuscheiden.

Eine derartige Erklärung, wie die von uns gegebene, würde es verstehen lassen, warum die Koagulation eine vollkommen reguläre Erscheinung ist, wie wir sie ja auch messend verfolgen konnten. Die Anwendung des Quadratgesetzes auf die Beziehung zwischen der Koagulationsgeschwindigkeit und der Kolloidkonzentration ist genügend begründet worden. Auch die bereits in § 6 erwähnte Tatsache, daß die Koagulationsgeschwindigkeit mit der Temperatur zugleich ansteigt, wurde erklärt, da die größere kinetische Energie der Ionen sie zur leichteren Bindung an die Oberfläche oder zum Verlassen derselben befähigen würde. Je größer ferner die Anzahl der durch die Teilchen adsorbierten Ionen ist, um so bedeutender sind auch die Veränderlichkeiten in dieser Zahl, die eintreten können, und um so schneller erfolgt demzufolge die Koagulation.

Da unsere Kenntnisse von den Zustandsbedingungen einer Kolloidoberfläche nur sehr unzureichend sind, so wäre es verfrüht, wollte man versuchen, einen exakten Ausdruck für die Art und Weise abzuleiten, nach der die Koagulationsgeschwindigkeit von der Ionen-Konzentration an der adsorbierenden Oberfläche (oder in der Lösung, denn diese beiden Werte ergänzen einander) abhängt. Wir können jedoch in allgemeiner Richtung erkennen, daß die von uns gefundene empirische Regel — $R = \text{Konst.}\, c^p$, (§ 7) — unserer Hypothese nicht widerspricht. Einzelne der an der Oberfläche vorgehenden Veränderungen, welche wir beschrieben haben, würden sich mit dem Anwachsen der Zahl gegenwärtiger Ionen vergrößern.

Die Abwanderung eines Ions kann von dem zufälligen Zusammentreffen mehrerer Ionen abhängen (wobei eine ausreichende elektrische Abstoßung hervorgebracht wird). Die Häufigkeit derartiger

Abwanderungen ist demzufolge einer gewissen Potenz der Konzentration an der Oberfläche proportional. Die tatsächlich stattfindenden Veränderungen haben daher wahrscheinlich einen ziemlich verwickelten Ursprung. Wenn jeder der verschiedenen Faktoren, von denen sie abhängen, der Konzentration proportional ist, oder, wie oben erwähnt, einer Potenz der Konzentration, so ergibt sich sofort das Potenz-Gesetz für die Koagulationsgeschwindigkeit.

Wir haben vorher erwähnt, daß eine durch Ungleichmäßigkeit des Elektrolytzusatzes zu einer Kolloidlösung hervorgerufene Asymmetrie wahrscheinlich nicht den Hauptfaktor bei der Koagulation bildet. Immerhin können wir bemerken, daß, sobald die Salzionen nahezu vollständig adsorbiert werden, dann die Wahrscheinlichkeit zunimmt, daß dieser Faktor zu einem wichtigen wird. Denn sobald einmal einzelne Teilchen mehr als andere adsorbiert haben, kann die Konzentration der noch in Lösung befindlichen Ionen so gering werden, daß eine Gleichförmigkeit zwischen den Teilchen praktisch niemals erreicht wird. Einzelne von den Teilchen können so viel adsorbiert haben, um die Koagulation ziemlich schnell eintreten zu lassen, selbst wenn dieser Punkt noch nicht erreicht worden wäre, falls die Ionen gleichmäßig verteilt gewesen wären. Demzufolge kann der Rest der Teilchen noch sehr lange Zeit suspendiert bleiben wegen ihrer unbedeutenden Adsorption. Es stellte sich heraus, daß dies für die Ferrizyanid- und Ferrozyanid-Ionen zutraf, welche, wie bereits dargelegt wurde, sehr stark adsorbiert werden.

Bei Zufügung derselben wurde ein Teil des Kupferkolloids bisweilen fast augenblicklich präzipitiert, während der Rest der Lösung tagelang anscheinend unverändert blieb.

Die Tatsache, daß die Konstante *p* aus dem Potenzgesetz den gleichen Wert hat bei Koagulation mit Ionen verschiedener Wertigkeit (ein- und zweiwertig), dient zur Bestätigung von H. Freundlich's Erklärung über das Verhalten der verschiedenen Ionen. Wenn gleichwertige Ionenmengen adsorbiert werden, so verhalten sich die Teilchen insoweit ähnlich, als ihre Aneinanderlagerung bei Eintritt der Koagulation in Frage kommt.

Die so gebildeten Komplexteilchen besitzen jedoch je nach den verschiedenen Fällen abweichende Eigenschaften; denn diejenigen mit einwertigen Ionen können wieder dispergiert werden, eine Fähigkeit, die denen mit mehrwertigen Ionen abgeht [1]).

---

[1]) Vgl. S. E. Linder und H. Picton, loc. cit.

Es besteht die Wahrscheinlichkeit, daß es hier keine ausgesprochene Trennung zwischen den beiden Fällen gibt. Die durch die zweiwertigen Sulfationen gefällten Teilchen sind auch nicht dauernder verändert, als die durch die einwertigen Chloridionen niedergeschlagenen. Die ersteren können auf sehr einfache Weise wieder in Lösung gebracht werden. Der durch Koagulation einer Kupferlösung mit Natriumsulfat erhaltene Niederschlag (welcher bei Waschen mit Wasser keinerlei Tendenz zur Wiederauflösung zeigt) wurde ein- oder zweimal mit Chlornatriumlösung digeriert (wodurch die adsorbierten Sulfationen durch die Chloridionen ersetzt wurden). Durch darauffolgendes mehrmaliges Waschen mit destilliertem Wasser wird das Koagulum ebenso dispergiert, genau als wenn die Fällung direkt durch Natriumchlorid hervorgerufen worden wäre. Auf ganz ähnliche Weise wird das durch Chloridionen gefällte Koagulum vollständig unlöslich gemacht, wenn es zuerst mit Natriumsulfatlösung gewaschen war.

Diese Verschiedenheit im Verhalten ist wahrscheinlich auf die größere Leichtigkeit, mit der die einwertigen Ionen durch Waschen entfernt werden können, zurückzuführen. Die zur Hervorbringung der Koagulation erforderliche Konzentration der Lösung ist bei einwertigen Ionen viel größer als bei zweiwertigen, da zweimal soviel von ersteren adsorbiert werden müssen. Je größer ihre Zahl, um so leichter lassen sich einige von der Oberfläche entfernen, da sich der letzte Rest einer adsorbierten Substanz stets viel schwieriger entfernen läßt als der übrige Teil. Wenn also der Adsorptionsprozeß bei den Kolloidteilchen in einem Ersatz der Hydroxyl- oder Wasserstoff-Ionen besteht, je nachdem der Fall liegt (da die Lösung stets alkalisch oder sauer wird[1]), so bedarf es beim umgekehrten Prozeß nur eines einzelnen Hydroxylions aus dem Lösungsmittel, um ein Chloridion zu substituieren, während deren zwei erforderlich wären zum Ersatz eines Sulfations.

Zusammenfassend können wir feststellen, daß das Potenzgesetz, welches wir in § 7 abgeleitet haben, vorläufig als rein empirisch anzusehen ist. Es stimmt mit den experimentellen Ergebnissen sehr genau überein und gilt auch über ein weites Gebiet von Reaktionsgeschwindigkeiten. Jedoch von einem anderen Gesichtspunkte aus betrachtet, erscheint das Gebiet begrenzt. So ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der 6. Potenz der Lösungskonzentration,

---

[1]) W. R. Whitney und J. E. Ober, loc. cit.

d. h. der 36. Potenz der Konzentration an Kolloidteilchen. Um die Koagulationsgeschwindigkeit 3000 mal zu vergrößern, ist es nur notwendig, die durch das Kolloid adsorbierte Menge um das $1\,{}^1\!/_4$ fache ihres vorhergehenden Wertes zu erhöhen.

Die Versuche mit kolloidem Kupfer sind somit als Demonstration dafür interessant, daß die Koagulation ein endlicher Zeitprozeß ist, den man in einigen Fällen in seinen verschiedenen Stufen quantitativ verfolgen kann. Insoweit als die Eigenschaften anorganischer Kolloide deutliche Aehnlichkeiten aufweisen, ist es wahrscheinlich, daß die Koagulation von manchen von ihnen der des kolloiden Kupfers gleichen wird, wenn auch das äußere Aussehen des Niederschlages verschieden sein kann. Das in dieser Arbeit beschriebene Untersuchungsverfahren, eine nicht so sehr auf das Studium der einzelnen Kurven, als auf den Vergleich dieser Kurven hinsichtlich gleicher Koagulationsstufen begründete Methode, würde ähnliche Ergebnisse in anderen Fällen erwarten lassen, besonders da diese Resultate ziemlich einfache sind.

---

10. Zusammenfassung.

Im folgenden geben wir eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse, die wir beim Studium der Koagulation von kolloidem Kupfer erhalten haben.

1. Es besteht eine Initialperiode, während der die Lösung klar bleibt und keine Fällung eintritt. Beim Einsetzen letzterer verläuft sie zunächst schnell und wird nach und nach immer langsamer.

2. Bei Verwendung kolloider Lösungen verschiedener Konzentration ist die Koagulationsgeschwindigkeit dem Quadrat der Anfangskonzentration proportional („Massenwirkung").

3. Für wechselnde Elektrolytmengen ist die Koagulationsgeschwindigkeit einer gewissen Konzentrationspotenz des Anions in der Lösung proportional, d. h. eine proportionale Zunahme der Konzentration hat ein proportionales Anwachsen der Koagulationsgeschwindigkeit zur Folge.

Die beschriebenen Versuche wurden ausgeführt im Cavendish-Laboratorium, Cambridge. Ich möchte den Herren Professor

Sir J. J. Thomson und W. C. D. Whetham für ihr liebenswürdiges Interesse an dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Aberystwyth, Juli 1912. *University College of Wales.*

Anmerkung: Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde der chemischen Abteilung der British Association (Portsmouth 1911) vorgelegt, und ist in den Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, XVI, 430, 1912, teilweise abgedruckt worden.

Zur Systematik der Aggregatzustände der Materie.[1]

(Eingegangen 12. Okt. 1911.)*)

Von P. P. von Weimarn, St. Petersburg.

Einleitung.

Die Theorie der Vektorialität der Materie in jedem Aggregatzustande, deren Grundlagen in meinen früheren Abhandlungen[2]) ausgeführt worden sind, ist in einigen Teilen auf Einwendungen von seiten einiger meiner Kollegen — besonders C. Doelter[3]) und Wo. Ostwald[4]) — gestoßen. Diese Einwendungen veranlassen mich, ohne meine tiefste Ueberzeugung von der Richtigkeit meiner Theorie zu erschüttern, anzunehmen, daß die letztere nicht ganz richtig aufgefaßt worden ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach liegen die Gründe für die nicht richtige Auffassung meiner Theorie in der nicht genügend präzisen Erklärung des Umfanges und der Fassung der Begriffe

*) Das Erscheinen dieser wie der folgenden Abhandlungen hat sich wegen der Uebersetzungsarbeit usw. stark verzögert.

1) Der Systematik des Aggregatzustandes der Materie ist auch ein Abschnitt meines Buches „Kolloidwissenschaft und Struktur der Materie" gewidmet. Den Plan zu diesem Buch hatte ich schon im Jahre 1908 gefaßt, aber Gründe rein persönlicher Natur, welche sich nicht durch den menschlichen Willen aus dem Wege räumen lassen, haben die Fertigstellung meiner Arbeit aufgehalten und auch augenblicklich (1911) bin ich noch weit von der Vollendung entfernt Ich habe das hier angeführt, um zu zeigen, daß die Schuld am Nichterscheinen des schon längst angezeigten Buches ausschließlich mich und nicht den Verleger Herrn Theodor Steinkopff trifft.

2) P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 2, 83 (1907): 2, 200—201 (1908); 3, 168 (1908); 6, 32—38, 209—213, 307—311 (1910); 7, 96, 256—265 (1910). Kolloidchem. Beih. 1, 331—374 (1910). Grundzüge der Dispersoidchem. (Dresden 1911), 115 bis 118.

3) C. Doelter, Das Radium und die Farben (Dresden 1910). Koll.-Zeitschr. 7, 29 34, 86--92 (1910); Gedenkbuch für J. M. van Bemmelen (Helder und Dresden 1910).

4) Wo. Ostwald, Grundr. der Kolloidchem. 1. Aufl. (Dresden 1909), 116 bis 125; 2. Aufl. (Dresden 1911), 66—77.

„Vektorialität" und „Orientierung" und der nicht genügend vollständigen Klassifikation der verschiedenen Typen des vektorialen Zustandes der Materie. Diese Lücken in den früheren Ausführungen der Vektorialitätstheorie werde ich versuchen in vorliegender Abhandlung auszufüllen.

Erster Teil.

Die Systematik der Aggregatzustände sogenannter homogener Substanzen.

I. Die Vektorialität der molekularen Anziehungskräfte. Im festen kristallinischen Zustande finden die molekularen Anziehungskräfte einen besonders deutlichen Ausdruck, und damit offenbart sich zugleich am auffallendsten die Vektorialität der Eigenschaften gerade in festen Kristallsystemen. Die Vektorialität der Eigenschaften eines festen Kristalls zwingt auch die Vektorialität der molekularen Anziehungskräfte anzuerkennen: nimmt man umgekehrt an, daß die Spannung der molekularen Anziehungskräfte nicht vektorial ist, d. h. daß diese Spannung nach allen Richtungen des Raumes gleich ist, so würde man bei der Kristallisation nur das Wachstum fester isotroper Kugeln, nicht aber das Wachstum von Polyedern einer der 32 Symmetrieklassen beobachten können. Derartige zum Wachsen fähige feste Kugeln würden, vom üblichen[1]) Standpunkt der geometrischen Kristallographie aus, eine dreiunddreißigste Art der Symmetrie, nämlich eine Art der „unendlichen" Symmetrie darstellen. Die Existenz eines derartigen „amorphen" festen Zustandes habe ich in meinen früheren Abhandlungen kategorisch verneint. Außer diesem logisch denkbaren „amorphen" Zustande könnte man sich noch einen gewissen chaotisch formlosen festen amorphen Zustand vorstellen, welcher nicht fähig wäre, zu wachsen (Brauns, O. Lehmann u. v. a.). Die Nichtexistenz eines solchen, logisch vollkommen unwahrscheinlichen Zustandes könnte man, wenn man sich überhaupt einer so undankbaren Aufgabe unterziehen will, nur dadurch beweisen, daß man die Tatsache der Wachstumserscheinung von sogenannten „amorphen" Substanzen annimmt. An mehr als 200 amorphen Systemen konnte ich mich von ihrer feinkristallinischen Struktur überzeugen[2]);

[1]) Von der „unendlichen" Symmetrie kann man augenscheinlich nur bedingungsweise sprechen, indem man die Moleküle als mathematische Punkte ansieht.

[2]) Koll.-Zeitschr. 2—8 (1907—1911). Grundzüge der Dispersoidchemie. (Dresden 1911).

die Körnchen wachsen und ergeben deutlich Kristalle; deshalb stelle ich auch den zum Wachsen unfähigen chaotisch-formlosen amorphen Zustand in Abrede. Was aber die Negierung eines festen „amorphen" Zustandes der „unendlichen" Symmetrie anlangt, so erweist sich dieselbe, wie z. B. W. Nikitin nachgewiesen hat, als eine notwendige Forderung der geometrischen Kristallographie. Auf diese Weise muß man zur Schlußfolgerung gelangen, daß es weder einen „amorphen" festen zum Wachsen fähigen, noch auch einen solchen zum Wachsen unfähigen Zustand tatsächlich gibt.

Der eben angeführte Grundsatz findet verhältnismäßig schwache Entgegnungen, welche darin gipfeln (z. B. C. Doelter), daß die Annahme der Kristallinität einer Reihe von „amorphen" festen Systemen noch nicht die Behauptung rechtfertigt, als gäbe es überhaupt keine „amorphen" festen Systeme. Gegen derartige Entgegnungen kann man nur das eine anführen, daß auf eine jede wissenschaftliche Verallgemeinerung man genau dasselbe erwidern kann, weil nicht nur der einzelne Naturforscher, sondern auch alle zusammengenommen nicht in der Lage sind eine angenommene Verallgemeinerung faktisch an allen in der Natur befindlichen oder künstlich erhaltenen Körpern zu kontrollieren.

Ich habe eine Theorie der Methode zum Erhalten von „amorphen" Substanzen in deutlichen Kristallen und umgekehrt zum Erhalten von deutlich kristallinischen Substanzen in „amorpher" Form aufgestellt — eine Theorie, welcher der Grundsatz von der Kristallinität „amorpher" Systeme zugrunde liegt. Diese Theorie habe ich an mehr als 200 Fällen von Entstehung amorpher Systeme kontrolliert, und mit jedem Jahr vergrößert sich die Zahl dieser Fälle. C. Doelter schreibt z. B., daß es ihm nicht gelungen ist aus dem gallertartigen Niederschlag von Siliziumhydroxyd und von kolloidem Natriumchlorid[1]) deutliche Kristalle zu erhalten; ich muß aus diesem Anlaß bemerken, daß sein Mißerfolg lediglich dem Umstande zuzuschreiben ist, daß die Bedingungen für ein verhältnismäßig schnelles Wachsen der dispersen Kriställchen dieser Niederschläge fehlten, und daß die Versuchsdauer zu kurz bemessen war; ich habe schon wiederholt darauf hingewiesen, daß Doveri[2]) und E. Fremy[3]) schon lange Siliziumhydroxyd in

[1]) Es muß bemerkt werden, daß diese Niederschläge, weil stark verunreinigt, nicht zu den chemisch und physikalisch homogenen Körpern gerechnet werden können.

[2]) Doveri, Ann. de chimie phys. (3), 21, 46 (1847).

[3]) E. Fremy, Compt. rend. 63, 714 (1866).

Kristallen erhalten haben und ein jeder, der noch Zweifel hegt, kann leicht ihre Versuche wiederholen; was das kolloide Natriumchlorid betrifft, so kristallisiert dasselbe äußerst langsam, sobald es durch fremde Substanzen verunreinigt ist, und sobald es sich in einem dasselbe praktisch nicht lösenden Mittel befindet; das im Laufe von mehreren Tagen sorgfältig mit Amylalkohol und darauf mit Aether ausgewaschene kolloide NaCl kristallisiert leicht sogar an der Luft mit dem gewöhnlichen Feuchtigkeitsgehalt (P. P. von Weimarn und J. B. Kahan). Meine letzte Arbeit zusammen mit meinem Assistenten A. L. Stein[1]) zur Herstellung von NaCl und anderen Salzen der Alkalimetalle beweist deutlich, daß das „amorphe" NaCl kryptokristallinisch ist. Eine ganze Reihe von anderen interessanten Problemen der Kolloidchemie gestattet mir und meinen Schülern nicht die Zahl der erforschten pseudoamorphen Systeme noch mehr zu erweitern, ich halte mich aber für berechtigt, auf Grund der gemachten Studien direkt zu behaupten, daß es keine festen amorphen Körper gibt. Die weitere Entwicklung der Wissenschaft wird es beweisen, wie begründet eine derartige Behauptung ist. In meiner Vektorialitätstheorie gehe ich noch weiter, als nur den festen „amorphen" Zustand zu verneinen, welchen auch schon M. L. Frankenheim negierte; ich behaupte nämlich, daß der gasförmig-flüssige Zustand der Materie nicht absolut amorph ist, resp. daß die Moleküle der Flüssigkeiten und Gase weder hinsichtlich der Spannung der Anziehungskräfte noch auch hinsichtlich ihrer Struktur eine „unendliche" Symmetrie besitzen. Gerade dieser letztere Grundsatz meiner Theorie ist von Seiten C. Doelter's und Wo. Ostwald's besonders angezweifelt worden; diese Zweifel basieren auf dem Fehlen der Vektorialität bei den Flüssigkeiten und Gasen bei ihrem Studium in größeren Mengen, obgleich von einer derartigen „Massen"-Vektorialität niemals in meiner Theorie die Rede gewesen ist. Scheinbar ist es leicht zu beweisen, daß gerade Flüssigkeiten (resp. Gase) als Repräsentanten der dreiunddreißigsten Symmetrieklasse — also der „unendlichen" Symmetrie — anzusprechen sind, weil bei der Kondensation der Flüssigkeiten aus den Dämpfen „flüssige Kugeln" d. h. Tropfen entstehen. In der Tat hat z. B. W. Nikitin, ausgehend von der Voraussetzung, daß die Moleküle des gasförmig-flüssigen Zustandes eine „unendliche" Symmetrie haben, nachgewiesen (auf Grund von einfachen Erwägungen der geometrischen Kristallographie), daß die aus solchen Molekülen zusammengesetzten Systeme die charakte-

[1]) Grundzüge d. Dispersoidchemie (Dresden 1911), 119 - 120.

ristischen Eigenschaften des gasförmig-flüssigen Zustandes besitzen, nämlich — die kugelförmige Gestalt in dem vom Einfluß fremder Kräfte befreiten Zustande (z. B. im Experiment von Plateau, die Form kleiner Tröpfchen u. and.) und die leichte Beweglichkeit.

Beim tieferen Nachdenken ist es aber leicht zu verstehen, daß die Kugelform[1]) des wachsenden Tropfens einer Flüssigkeit durchaus noch nicht die Annahme einer „unendlichen" Symmetrie der dieselbe bildenden Moleküle bedingt; in der Tat, wenn wir den Molekülen einer Flüssigkeit eine beliebige von den 32 Symmetriearten beilegen und annehmen (was auch vollkommen der Beweglichkeit der Flüssigkeiten entspricht), daß die Wärmebewegung der Moleküle einer gegebenen Substanz in flüssigem Zustande zu lebhaft ist, als daß die molekulare Kohäsion im Stande wäre, einige Zeit hindurch eine irgendwie wahrnehmbare Anzahl von Molekülen in orientierter Lage festzuhalten, so wird auch die Kondensation von Flüssigkeiten zu Kugeln — Tropfen und das Fehlen einer Massenorientierung des gasförmig-flüssigen Zustandes verständlich.

Ein anschauliches, aber vielleicht etwas primitives Bild von der Struktur des gasförmig-flüssigen Zustandes kann man sich auf folgende Weise ausmalen: stellen wir uns einen Raum vor, welcher mit festen der molekularen Größe gleichen Kriställchen einer von den 32 Symmetriegruppen angefüllt ist; wie groß auch die vektoriale Anziehung dieser Kriställchen sein mag, wie sehr sie sich zu orientieren bestreben, man wird ihnen doch stets so viel lebendige Wärmebewegung erteilen können, daß dieselbe das Streben der vektorialen Anziehung nach der Orientierung zu wahrnehmbaren Massen überwinden wird. Es ist klar, daß ein solches angenommenes System, ungeachtet dessen, daß es aus Kriställchen mit vektorialen Anziehungskräften zusammengesetzt ist, doch alle Eigenschaften eines realen gasförmig-flüssigen Zustandes besitzen und natürlich keine Massen-Vektorialität zeigen wird.

Auf diese Weise widerspricht es durchaus nicht der Wirklichkeit, wenn wir annehmen, daß Flüssigkeiten und Gase vektoriale Anziehung zwischen den Molekülen besitzen, und daß diese Moleküle symmetrisch gebaut sind; aber bei der gegebenen Energie der Wärmebewegung der Moleküle kann diese vektoriale Anziehung die Moleküle in nicht wahrnehmbarer Anzahl und nur auf äußerst kurze Zeit orientieren.

Ich will jetzt versuchen, zu beweisen, daß die Annahme der Vektorialität der Moleküle in gasförmig-flüssigem Zustande durchaus der

---

[1]) Rufen wir uns die kugelförmigen flüssigen Kristalle ins Gedächtnis zurück.

Wirklichkeit entspricht; die Fragestellung nach der Möglichkeit, die Vektorialität der Moleküle zu beweisen, darf durchaus nicht als gewagt und unzeitgemäß erscheinen. Durch unmittelbare Beobachtungen mit Hilfe des Ultramikroskops (bei Anwendung kurzer Lichtwellen) können wir Moleküle[1]) von komplizierten Körpern wahrzunehmen hoffen und ihre Form und Eigenschaften nach den Diffraktionserscheinungen studieren. Die Moleküle von einfachen Körpern, welche von außerordentlicher Beweglichkeit sind, kann man wohl schwerlich ohne besondere Vorrichtungen anders ultramikroskopisch wahrnehmen, als in Form von hellen Trajektorien ihrer Bewegungen. Da uns aber nicht die Form der Moleküle, sondern die Frage, ob die molekulare Kohäsion vektorial ist, interessiert, so vereinfacht sich die Aufgabe ganz bedeutend. Vor allen Dingen muß, wie schon erwähnt wurde, bemerkt werden, daß die Tatsache der Kristallisation von Flüssigkeiten in einer der 32 Symmetriegruppen und das Fehlen der Entstehungstatsache von „festen Kugeln" der dreiunddreißigsten „unendlichen" Symmetrieart beim Festwerden von Flüssigkeiten als unanfechtbarer Beweis dafür dient, daß wenigstens im festen Zustande die Moleküle nicht eine im Verhältnis zu ihrer Kohäsion „unendliche" Symmetrie besitzen. Deshalb müssen wir jetzt die Methoden der „Entwicklung" von verborgenen vektorialen Eigenschaften des gasförmig-flüssigen Zustandes ausfindig machen. Um diese Eigenschaften zu „entwickeln" gibt es zwei Wege:

1. Durch Einführung einer elektrischen, magnetischen und mechanischen Energie in das System die Bewegung der Moleküle mehr oder weniger zu regeln, ohne die Intensität derselben zu verändern.

2. Durch Entziehung der Wärmeenergie aus dem System die Intensität der Bewegung der Moleküle zu verringern und dadurch die „Entwickelung" der vektorialen Kohäsion in Form von Kristallisation hervorzurufen.

Gegen die Beweisführung des zweiten Punktes könnte man anführen, daß die Kohäsion erst bei der Erstarrungstemperatur vektorial geworden ist; unlogisch wäre es aber anzunehmen, daß die zu dieser Temperatur „nichtvektoriale" Kohäsion plötzlich, wie auf einen Wink mit einem Zauberstabe, vektorial geworden wäre. Was den ersten Weg anlangt, so hat er schon positive Resultate ergeben.

---

[1]) Koll.-Zeitschr. 2, 175—177 (1907).

Durch Einführung der magnetischen [Cotton und Mouton[1])] und der elektrischen [Chaudier] Energie in flüssige Systeme wurde die Bewegung der Moleküle dermaßen geregelt, daß man das Vorhandensein der doppelten Lichtbrechung der Flüssigkeiten in der Masse konstatieren konnte. Ich will hinzufügen, daß Cotton und Mouton dieselben Versuche mit als kristallinisch bekannten, in Wasser suspendierten Teilchen vorgenommen und positive Resultate erhalten haben. Einem jeden muß es einleuchten, daß das feinste hochdisperse kristallinische Pulver in der Masse so lange nicht orientiert und bar aller vektorialen Eigenschaften erscheinen muß, bis wir künstlich die das Pulver zusammensetzenden Teilchen parallel zueinander orientieren.

Die mechanische Energie, z. B. der Druck, die Ausdehnung usw., ruft, wie schon längst bekannt, das Erscheinen der doppelten Lichtbrechung hervor, welche durch die Regelung der Anordnung von vektorialen Molekülen erklärt werden muß. So schreibt O. Lehmann[2]), nachdem er die auf diese Frage sich beziehenden Literaturstellen angeführt: „Augenscheinlich beruhen nach all diesen Untersuchungen die optischen Anomalien bei Kristallen auf der Anisotropie der Moleküle und sind der Erzeugung von Doppelbrechung bei amorphen Körpern dem Wesen nach verwandt, so daß also auch letztere anisotrope Moleküle enthalten müssen, indes nicht lediglich solche gleicher Art, da sonst die Doppelbrechung bei Deformation wie bei erzwungener Homöotropie bei fließenden Kristallen eine weit beträchtlichere und dauernde sein müßte." Ein besonderes Interesse bieten die Fälle der mechanischen Einwirkung auf flüssige Systeme dar, welche aus Molekülen bestehen, die ihrer Struktur nach mit längeren Stäbchen verglichen werden können. In diesen Fällen äußert sich, übereinstimmend mit der scharfsinnigen Theorie des flüssig-kristallinischen Zustandes von D. Vorländer und den glänzenden Experimenten von O. Lehmann, der orientierende und desorientierende Einfluß der mechanischen Einwirkung besonders deutlich. Bei der Systematik des vektorialen Zustandes der Materie kommen wir noch auf diese Erscheinung zurück.

Bemerken will ich noch, daß die Annahme, als seien die Moleküle des flüssig-gasförmigen Zustandes „amorph", d. h. frei von Vektorialität, sich durchaus nicht mit den Vorstellungen der Strukturchemie und mit den Ideen von J. H. van't Hoff[3]) über die Abnahme der Valenz

[1]) A. Cotton u. H. Mouton, Ann. de Chimie et Phys. **11**, 145, 289 (1907).

[2]) O. Lehmann, Flüssige Kristalle (Leipzig 1904), 237.

[3]) Vgl. z. B. Wilh. Ostwald, Grundr. der allg. Chemie, 4. Aufl. (1909), 227.

der Atome mit zunehmender Temperatur usw. vereinigen läßt. Folglich ist es bei Lösung der Frage der Vektorialität der Moleküle in allen Aggregatzuständen viel schwieriger, Beweise für die negative Beantwortung der Frage zu finden. Auf Grund dessen kann man behaupten, daß die Materie in allen Zuständen vektorial ist, und kann von einem allgemeinen vektorialen Zustande der Materie sprechen. Auf diese Weise lassen sich die Unterschiede zwischen den einzelnen Arten des vektorialen Zustandes der Materie als eine Entwickelung dieser Vektorialität für den Beobachter in diesem oder jenem Charakter oder Orientierungsgrade der Moleküle zusammenfassen. Zu der Lösung der Frage hinsichtlich der Aenderung des Charakters und des Orientierungsgrades wollen wir jetzt übergehen.

II. Die Orientierung der Moleküle im Raum und ihre Aenderung.

Sobald wir eine bestimmte Flüssigkeitsmenge durch Temperaturerniedrigung in einen festen Zustand überzugehen veranlassen, erhalten wir niemals einen einzigen festen Kristall, sondern eine Vereinigung von mehreren Kristallen. Auf diese Weise erfolgt beim Festwerden eines gewissen Flüssigkeitsquantums eine Verringerung des Dispersitätsgrades des Systems; denn statt der flüssigen Masse mit einer gemeinsamen Oberfläche entsteht ein festes Stück, welches außer der dasselbe vom umgebenden Raum trennenden Oberfläche auch noch innere Flächen besitzt, die die einzelnen Kristallkörner von einander trennen; als das Aggregat der letzteren erscheint das zu untersuchende feste Stück[1]). Mit zunehmender relativer Unterkühlung der Flüssigkeit wächst auch progressiv der Dispersitätsgrad der aus der letzteren entstehenden Kristallsysteme, indem sie dém molekularen als dem äußersten Dispersitätsgrade zustreben[2]). Es ist nicht schwer jetzt einzusehen, daß auch der Orientierungsgrad der auf diese Weise erhaltenen dispersen Kristallsysteme nach Maßgabe der Zunahme des Dispersitätsgrades dem äußersten Orientierungsgrade der Flüssigkeit, d. h. fast der vollen Desorientierung zustrebt[3]). Da hierbei die Erscheinung in

---

[1]) Es muß bemerkt werden, daß die Existenz von unsichtbaren Flächen im Innern der Flüssigkeit nicht als durchaus unmöglich erscheint.

[2]) P. P. von Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie 44—46 (Dresden 1911).

[3]) Die Fälle des Polymorphismus und anderer Nebenerscheinungen sind ausgeschlossen. Es wird der ideale Fall in Betracht gezogen, wo die Moleküle der Flüssigkeit und des festen Zustandes identisch sind, d. h. wenn der flüssige

den Hauptzügen augenscheinlich auf eine mechanische Zerkleinerung des Kristalls[1]) hinauskommt, so wollen wir uns auch zuerst mit der Frage beschäftigen, wie sich der allgemeine Orientierungsgrad der gegebenen Masse der Kristallsubstanz bei fortschreitender Zerkleinerung verändert. In einer meiner früheren Abhandlungen habe ich ausgeführt, daß die Moleküle der Oberflächenschicht eines Kristalls weniger orientiert sind, als die Moleküle des Kerns, deshalb werde ich hier diese Frage nicht weiter berühren — und, um die Darlegung zu vereinfachen, annehmen, daß die Moleküle der Oberflächenschicht gleich orientiert sind wie die Moleküle des Kerns eines Kristalls[2]). Diese unrichtige Annahme (vgl. die in der vorhergehenden Anmerkung angeführten Abhandlungen) wird auf unsere weiteren Betrachtungen von keinem Einfluß sein, weil die Rede nur von einer Aenderung der Orientierung aus einem von dieser Annahme unabhängigen Grunde sein wird. Um ferner den desorientierenden Einfluß der Adsorption durch die Oberflächenschichten des gasförmigen Mittels, in welchem die Zerkleinerung des Kristalls erfolgt, auszuschalten, wollen wir annehmen, daß dieselbe im Vakuum vorgenommen wird, und daß die Dampfspannung der Kristallsubstanz bei der Zerkleinerungstemperatur praktisch gleich 0 ist. So bedeutend auch die vektoriale Kohäsion beim gegebenen Kristallkörper sein mag, so schnell auch unter dem Einfluß derselben die Moleküle sich zu einem harmonischen, regelmäßigen Ganzen — zu Kristallen — orientieren, so sind wir doch stets in der Lage, durch entsprechende energisch wirkende Faktoren die Regelmäßigkeit dieser Orientierung wesentlich zu stören und die Wirkung der vektorialen Kräfte zu hemmen, die aber sofort wieder

und feste Zustand sich durch die Orientierung der Moleküle unterscheiden. Es ist klar, daß die Fälle, wo beim Uebergange einer Flüssigkeit in einen festen Zustand eine Umwandlung der Moleküle erfolgt (d. h. sobald die Flüssigkeit ein Gemenge von verschiedenen Molekülen darstellt), der Hauptsache nach auf Kristallisationserscheinungen von gewöhnlichen Mischungen — Lösungen — zurückgeführt werden. Das Wesen der Erscheinungen verändert sich nicht, nur die fast molekulare Dispersität wird bei einem Gemenge von Molekülen leichter erreicht.

[1]) Koll.-Zeitschr. 6, 32—38; 7 205—208 (1910); 8 133—138 (1911); „Gedenkboek van Bemmelen" (Helder und Dresden 1910); Grundzüge der Dispersoidchemie (Dresden 1911), 20—24.

[2]) Vgl. The Svedberg, Die Existenz der Moleküle (Leipzig 1912), 55. (Die Hydrosole von Anilinblau wurden von N. Pihlblad zum ersten Mal nach einer von mir vorgeschlagenen rein mechanischen Methode [Grundzüge der Dispersoidchemie, 82] hergestellt. — Anmerk. b. d. Korr.)

ihre Macht entfalten, sowie die hemmenden Faktoren aus dem System ausgeschaltet werden. Je geringer die vektoriale Kohäsion der Moleküle ist, desto leichter ist es natürlich, die Orientierung zu verletzen. Nehmen wir einen ganzen Kristall von einem bestimmten Gewicht (z. B. einem Gramm Moleküle), zerkleinern wir ihn unter den angeführten Bedingungen und verfolgen die Veränderungen des Orientierungsgrades dieser gramm-molekularen Masse der Kristallsubstanz bei progressiver Zerkleinerung, d. h. bei fortschreitender Zunahme des Dispersitätsgrades. Spalten wir den Kristall zuerst in zwei Teile; selbstverständlich verringert sich die allgemeine Orientierung. Solange die gramm-molekulare Masse einen ganzen Kristall noch darstellte, waren die Moleküle, welche nach der Teilung des Kristalls neue Oberflächen der abgespaltenen Teile bilden, im Raum parallel zu einander gelagert resp. orientiert; es ist augenscheinlich, daß dieselben Moleküle[1]) nach der Teilung des Kristalls nicht mehr parallel zu einander sein werden, und wie sorgfältig wir auch die beiden Teile zusammenlegen, so wird es uns doch nicht gelingen alle Moleküle der neu entstandenen Oberflächen in die frühere von ihnen im ganzen Kristall eingenommene orientierte Lage zu bringen, denn das wäre gleichbedeutend mit einem vollkommenen Zusammenwachsen der getrennten Teile: auf diese Weise teilt die Trennungsoberfläche den Kristall in Körner, in welchen die Moleküle normal orientiert geblieben sind; diese Körner aber haben in bezug zueinander die frühere normale Orientierung eingebüßt. Je größer nun die Anzahl der abgespaltenen Teile ist, um so größer ist auch die Anzahl der neuen Oberflächen, welche nicht genau parallel zu der ursprünglichen Lage im ganzen Kristall sein werden.

Hieraus geht klar hervor, daß der Grad der allgemeinen Orientierung einer beständigen Kristallmasse mit der Zerkleinerung abnehmen muß, wenn man auch annimmt, daß die Moleküle der Kristalloberflächenschichten ebenso orientiert sind wie die Moleküle des Kerns. Die Ursache der Abnahme des Orientierungsvermögens im erwähnten Fall basiert augenscheinlich auf rein

[1]) Es versteht sich von selbst, daß die Oberflächen einiger sich berührender Teile eines zerspaltenen Kristalls den letzteren in Teile zerlegen, die in bezug zueinander nicht regelmäßig orientiert sind; in jedem einzelnen Teil sind jedoch die Moleküle normal orientiert. Als Maßstab für eine derartige Verletzung des Orientierungsgrades dient augenscheinlich die Oberflächenentwickelung der Trennungsstelle der Körner des Kristallsystems.

geometrischer Grundlage: die bei der Zerkleinerung nämlich neu entstehenden Oberflächen bleiben nicht in derselben Lage im Raum, die sie im Innern des ganzen Kristalls eingenommen hatten[1]). Es ist durchaus verständlich, daß bei genügend großem Dispersitätsgrade die Menge dieser von der ursprünglichen Lage geometrisch abweichenden neuen Oberflächen äußerst groß und der Grad der allgemeinen Orientierung eines solchen Systems sehr klein sein muß.

Durch ein genügend starkes Zerdrücken eines Kristalls können wir seinen Orientierungsgrad derartig verletzen, daß das nach dem Zerdrücken erhaltene System optisch vollkommen isotrop erscheinen wird. Solche Versuche kann man sehr leicht an verhältnismäßig weichen Kristallsubstanzen, wie z. B. an oleinsaurem Kali, japanischem Kampfer u. v. a.[2]) ausführen. Zerdrückt man ein Kampferkriställchen in einer Presse zwischen zwei Glasplatten, so erhält man eine vollkommen isotrope Masse, welche, vom Druck befreit, sich im Sinne der Kristallisation wie eine ganz gewöhnliche „amorphe" stark unterkühlte Flüssigkeit ausnimmt. Die Kristallisation beginnt nämlich in sehr vielen Punkten (A. P. Gutmann). Bei spröden festen Kristallen, deren Moleküle weniger leicht transmigrieren können, als in den angeführten Fällen, wird die spontane Verringerung des Dispersitätsgrades und die spontane Vergrößerung des allgemeinen Orientierungsgrades mit viel geringerer Geschwindigkeit erfolgen.

Alles bisher Gesagte genügt vollkommen, um folgenden Schluß zu ziehen: Durch genügend energisches Zerdrücken, Zerstoßen, Zermahlen usw. kann man ein festes kristallinisches, aus einer Art von Molekülen bestehendes System hinsichtlich des Dispersitätsgrades und des Orientierungsgrades einem Zustande nähern, welcher sich praktisch[3]) nicht von einer Flüssigkeit[4])

[1]) Auf die Abnahme der Orientierung auf Grund der erwähnten geometrischen Ursachen habe ich kurz in meiner Mitteilung an die Russ. chem. Ges. vom 13./26. Dez. 1907 hingewiesen. [Journ. d. Russ. chem. Ges. **40**, 27—64 (Januarheft 1908)].

[2]) Grundzüge d. Dispersoidchemie (Dresden 1911), 20—24. Die Ansicht von O. Lehmann über ähnliche Erscheinungen sowie seine sonstigen Anschauungen sind in einem besonderen Abschnitt behandelt. Soviel ich weiß, stammt die Entdeckung der „Pseudoisotropie" bei weichen Kristallen von O. Lehmann. Flüssige Kristalle (Leipzig 1904), 47, 81.

[3]) D. h. man kann den Orientierungsgrad nicht als direkt gleich dem Orientierungsgrade der Flüssigkeit annehmen.

[4]) Man muß im Auge behalten, daß bei großer Zerkleinerung noch eine polymorphe Umwandlung der festen Kristalle erfolgen kann.

unterscheidet. Eine Aenderung des Orientierungsgrades und des Dispersitätsgrads kann man, wie schon bemerkt wurde, dadurch erreichen, daß man eine bestimmte Flüssigkeitsmenge bei verschiedener Abkühlungsgeschwindigkeit fest werden läßt, resp. bei verschiedenem Wert der anfänglichen relativen Unterkühlung. Wenn die Flüssigkeit aus Molekülen von einer Art besteht, die, ohne irgendeine Umwandlung zu erleiden, sich einfach bei der Kristallisation orientieren, so unterscheiden sich die Resultate des Festwerdens bei verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten von den Resultaten der mechanischen Zerkleinerung nur dadurch, daß mit der Aenderung des Dispersitätsgrades sich auch die Kristallform verändert, man erhält nämlich statt holoedrischer Kristalle verschiedene Wachstumsfiguren: Sterne, Sphärolite, Trichite und Nadeln. Auf jeden Fall beobachtet man auch hier (indem man die größere spezifische Oberfläche bei den Wachstumsfiguren als den holoedrischen Kristallen in Betracht zieht) eine Abnahme des allgemeinen Orientierungsgrades des Systems mit zunehmendem Dispersitätsgrade.

Besteht aber die Flüssigkeit aus mehreren Arten von Molekülen, welche sich unter einander im dynamischen Gleichgewicht befinden, oder wenn neue Arten von Molekülen bei schneller Abkühlung entstehen, oder wenn endlich die Kristallisation nicht nur in einer Orientierung der Flüssigkeitsmoleküle, sondern auch in ihrer Umwandlung besteht, so kann der Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Dispersität und den Orientierungsgrad der Kristallsysteme, welche beim Festwerden erhalten werden, in Parallele mit der fortschreitenden mechanischen Zerkleinerung nicht eines homogenen Kristalls, sondern eines Kristallgemenges von zwei verschiedenen Substanzen gestellt werden[1]). Die Anwesenheit von einigen Molekülarten zur Zeit des Festwerdens der Flüssigkeit dokumentiert sich besonders bei großer Kondensationsgeschwindigkeit der Moleküle zu Kristallen: erstens geraten einige von diesen Molekülarten inmitten der sich kondensierenden Moleküle in Unordnung und werden in die entstehenden Kristalle eingeschlossen, indem dadurch die Orientierung gestört wird, und zweitens äußern sie, sobald das Maximum der Einschließung dieser störenden Moleküle in die Kristallstruktur überschritten ist, auch

[1]) Man muß wieder den schon früher erwähnten Unterschied im Sinne des Auftretens von verschiedenen Wachstumsformen der Kristalle beim Festwerden von Flüssigkeiten im Auge haben.



noch einen dispergierenden Einfluß[1]): ähnlich zahllosen Keilen dringen diese Moleküle in die Gruppen der sich kondensierenden Moleküle ein und trennen sie in kleinere Gruppen, welche sich dann einzeln kondensieren. Je heftiger die Kondensation erfolgt, um so zerstörender ist der Einfluß der an der Kristallisation keinen direkten Anteil nehmenden Moleküle, desto geringer ist der Orientierungsgrad des entstehenden Kristallsystems und desto höher die Dispersität. Man muß im Auge behalten, daß keine derzeitige Zerkleinerungsmaschine im Stande ist, eine kristallinische Substanz so zu zerkleinern und derartig ihren Orientierungsgrad zu verletzen, wie die außerordentliche anfängliche relative Uebersättigung[2]). Die Anwesenheit von fremden (d. h. keinen direkten Anteil an der Kristallisation nehmenden) Molekülen in hochdispersen Kristallsystemen verlangsamt bedeutend die spontane Verringerung des Dispersitätsgrades und die spontane Vergrößerung des Orientierungsgrades des dispersen Systems. Durch Ausscheidung dieser störenden Moleküle (z. B. durch Erwärmen des Systems bis zur Temperatur der maximalen Umwandlungsgeschwindigkeit aller Moleküle in eine geringere Anzahl von Arten oder sogar in eine Art) wird eine beträchtliche Verringerung des Dispersitätsgrades und eine Zunahme des Orientierungsgrades erreicht. Wenn in einer Flüssigkeit, z. B. durch chemische Zerlegung, noch vor dem Festwerden Moleküle von neuen Substanzen entstanden sind, so muß man zur Beschleunigung der Verringerung des Dispersitätsgrades des aus einer solchen Flüssigkeit erhaltenen hochdispersen Systems auf die eine oder andere Art diese fremden Moleküle entfernen: man kann dieses erreichen, indem man z. B. entweder die Reaktion der Zerlegung umgekehrt verlaufen läßt, oder durch das nur die fremden Moleküle lösende Lösungsmittel die letzteren aus dem System entfernt usw.

Zu allem Angeführten muß noch hinzugefügt werden, daß man durch die angegebenen Methoden besonders leicht hochdisperse und wenig orientierte Kristallsysteme aus Flüssigkeiten erhält, welche aus komplizierten und großen Molekülen zusammengesetzt sind. Bei derartigen Flüssigkeiten erscheint das Erhalten von grobdispersen genau

[1]) Der Orientierungsgrad von aus mehreren Molekülarten bestehenden Systemen kann in höherem Maße und bedeutend leichter gestört werden, als der des aus einer Molekülart bestehenden Systems.

[2]) Es muß hinzugefügt werden, daß die Orientierung bei der Zerkleinerung der Substanz auch noch verletzt werden kann aus Gründen, welche in einer der vorhergehenden Abhandlungen ausgeführt sind.

orientierten Systemen als eine äußerst schwierige Aufgabe, weil bei einer auch irgendwie nur bedeutenden Kondensationsgeschwindigkeit die wenig beweglichen Moleküle solcher Flüssigkeiten zu Kristallen schon hochdisperse und wenig orientierte Systeme entstehen. Durch sorgfältige Ausscheidung von fremden Beimengungen aus derartigen Flüssigkeiten und durch äußerst langsame Abkühlung kann man jedoch grobdisperse und genau orientierte Kristallsysteme erhalten.

Auf Grund der beiden ersten Abschnitte der vorliegenden Abhandlung können wir zwei Folgerungen ziehen:

1. Die Materie ist vektorial in all' ihren Aggregat-Zuständen.

2. Durch Vergrößerung des Dispersitätsgrades eines beliebigen festen Kristallkörpers kann man seinen Orientierungsgrad verändern, wobei bei äußerst hohem Dispersitätsgrade die entstehenden Kristallsysteme hinsichtlich des Orientierungsgrades von Flüssigkeiten praktisch[1]) nicht zu unterscheiden sind. Als wesentlicher Unterschied zwischen solchen minimal orientierten festen Systemen und gewöhnlichen Flüssigkeiten erscheint das Streben nach spontaner Verringerung des Dispersitätsgrades und nach Vergrößerung des Grades der Orientierung, welche aber bei Gegenwart von energisch hemmenden Faktoren mit verschwindend kleiner Geschwindigkeit vor sich gehen.

III. Der gasförmig-flüssige kristallinische Zustand der Materie und seine Allgemeinheit.

A. Der flüssig-kristallinische Zustand. Die Entdeckung von flüssig-kristallinischen Substanzen durch Otto Lehmann stellt unzweifelhaft eine der größten Entdeckungen der Gegenwart dar, deren Bedeutung für die allgemeine Lehre von dem Zustande der Materie durchaus noch nicht genügend gewürdigt worden ist. Bewunderns- und nachahmenswert ist die Mannhaftigkeit und Standhaftigkeit, mit

[1]) D. h. diese Systeme kann man hinsichtlich des Orientierungsgrades durchaus nicht als genau gleich mit Flüssigkeiten annehmen, — mit anderen Worten, eine Gleichheit ist nur in Grenzfällen möglich: zusammengesetzte Körper oder Gemenge von mehreren Molekülarten.



denen der große Gelehrte im Laufe von rund 20 Jahren seine Lehre von den flüssigen Kristallen gegen die ungerechten Einwendungen derjenigen von seinen Kollegen vertrat, welchen eine Verbindung der Begriffe „Flüssigkeit" und „Kristall" als ein Absurdum erschien. Diese unerwartete und ihrem Wesen nach vollkommen neue Entdeckung rief eine heillose Verwirrung der Begriffe hervor, besonders, nachdem G. Tammann auf Grund seiner in experimenteller Hinsicht hervorragenden Arbeiten die Existenz des kritischen Punktes zwischen einem festen und flüssigen Zustande[1]) verneint und den Begriff vom festen Zustande mit dem Begriff von der Orientierung der Moleküle identifiziert hatte. Das alles geschah zu einer Zeit, als noch die Lehre von den dispersen Systemen sich in ungeregeltem Zustande befand, als noch keine rationelle Systematik der dispersen Systeme existierte, als noch die Idee von der Möglichkeit, nach Wunsch einen beliebigen Körper in beliebigem Dispersitätsgrade zu erhalten sich bei keinem Naturforscher herausgebildet hatte, und als von einer Aenderung des Orientierungsgrades der Kristallsysteme mit der Aenderung des Dispersitätsgrades noch keine Rede war. Nachdem ich (1905—1906) festgestellt hatte, daß es außer allem Zweifel tatsächlich möglich ist, nach Wunsch einen beliebigen Körper in beliebigem Dispersitätsgrade zu erhalten, lenkte der flüssig-kristallinische Zustand meine besondere Aufmerksamkeit auf sich[2]).

Angefangen mit dem Jahr 1907 machte ich mich an das detaillierte Studium der umfangreichen Arbeiten von Otto Lehmann, die mir bis dahin nur in geringem Masse bekannt waren. Dieses Studium hat mich einerseits dank dem umfangreichen von O. Lehmann gesammelten Literatur-Material mit der Entwickelungsgeschichte der Idee vom „amorphen" Zustande und den bemerkenswerten Anschauungen von M. L. Frankenheim bekannt gemacht, welche ich nachher genauer im Original[3]) verfolgte; andrerseits habe ich auf diese Weise die eigenartigen (von Widersprüchen aber nicht ganz freien) Ansichten von O. Lehmann selbst über den Aggregatzustand der Materie (siehe weiter) und, was für mich ganz besonders wertvoll war, das experi-

[1]) Vgl. die entgegengesetzten Ansichten: Koll.-Zeischr. 6, 307—311 (1910); J. J. van Laar: „Sur l'état solide". Archives Néerland. des Sciences Exactes et Naturelles. Série III, A, Tome I, p. 51 (1911).

[2]) Koll.-Zeitschr. 3, 166—168 (1908); 4, 59—62 (1909). Kolloidchem. Beih. 1, 366—368 (1910).

[3]) Zur Geschichte meiner Vektorialitätstheorie der Materie. Koll.-Zeitschr. 7, 256—265 (1910).

mentelle, die flüssigen Kristalle betreffende Material kennen gelernt. Die Wiederholung einiger Experimente von O. Lehmann mit flüssigen Kristallen zwang mich, mich zu den ultramikroskopischen Untersuchungen von Stoffen zu wenden, welche flüssig-kristallinische Phasen ergeben, deren Resultate am Schlusse dieses Abschnittes angeführt sind.

Wir haben schon früher festgestellt, daß die Moleküle in jedem Zustande der Materie vektorial sind und daß wir durch Schaffung von entsprechenden Bedingungen beliebig den allgemeinen Orientierungsgrad eines festen Kristallsystems verändern können; wobei es sich zeigte, daß das bei einzelnen Körpern sehr leicht, bei anderen etwas schwieriger zu erreichen ist, und daß es endlich bei komplizierten Körpern mit großen Molekülen äußerst schwer ist ein festes Kristallsystem mit einem großen Orientierungsgrad zu erhalten. Auf diese Weise wird es uns klar, daß, sobald die Gründe eines geringen Orientierungsgrades von festen Systemen in den Molekülen selbst liegen, man infolge der Unmöglichkeit, diese Gründe ohne gleichzeitige Aufhebung der chemischen Individualität des Körpers selbst auszuschalten, hochdisperse kaum orientierte Systeme von hohem Stabilitätsgrade erhält. Ein normaler, sozusagen freier, fester, kristallinischer Zustand charakterisiert sich durch einen hohen Orientierungs- und geringen Dispersitätsgrad. Um eine maximale Verletzung des Orientierungsgrades dieses Zustandes zu erreichen, müssen wir in das Kristallsystem Faktoren einführen, welche die Orientierung hemmen. Einen derartigen Zustand können wir als einen gehemmten minimal-orientierten festen vektorialen Zustand bezeichnen. Nach Analogie mit der eben ausgeführten Klassifikation können wir erwarten, daß einem normalen oder freien minimal-orientierten flüssigen Zustande ein gehemmter orientierter flüssiger Zustand entsprechen muß. Ist das der Fall, so muß es solche Bedingungen geben, mit deren Hilfe ein beliebiger flüssiger nicht orientierter Körper nach Wunsch in eine orientierte Flüssigkeit übergeführt werden kann. Wenn die Gründe zur Schaffung solcher Bedingungen in den Molekülen selbst liegen und nicht ohne Verletzung ihrer chemischen Individualität[1]) beseitigt werden können, so wird der orientierte flüssige Zustand für ähnliche Substanzen mehr oder weniger scharf ausgeprägt und stabil sein[2]). Wenn es keine

[1]) Bei gegebenen Temperatur- und Druckwerten; denn es ist klar, daß, indem wir z. B. die Temperatur erhöhen, wir ohne die Individualität der Moleküle zu verletzen, die Orientierung aufheben können.

[2]) Auf dieselbe Art, wie bei festen Kristallen, können wir auch hier den Orientierungsgrad ändern.



derartigen Gründe gibt, so muß man die Bedingungen für die Existenz eines flüssig-kristallinischen Zustandes bis zu einem gewissen Grade künstlich schaffen. Die Verhältnisse hier erinnern durchaus an die Verhältnisse bei der Erreichung eines gehemmten minimal-orientierten festen Zustandes. Schon im ersten Abschnitt haben wir darauf hingewiesen, daß bei einer genügend intensiven elektrischen oder magnetischen Energie die Moleküle der Flüssigkeit sich in genügend wahrnehmbarem Grade orientieren. Genau dasselbe und sogar noch mehr müssen wir bei bestimmten Intensitätswerten der Wärmeenergie oder der Volumenergie erreichen. Ich habe schon bemerkt, daß auf der Kurve flüssig-fest in der Nähe des kritischen Punktes für einen beliebigen Körper ein flüssig-kristallinischer Zustand existieren muß[1])*). Es muß noch hinzugefügt werden, daß dieser Zustand bei solchen Temperatur- und Druckwerten entstehen muß, wo die Moleküle sehr aneinander genähert sind, aber eine solch intensive Wärmebewegung besitzen, daß die vektoriale Kohäsion dieselben kaum orientieren kann. Selbstverständlich können derartige Bedingungen auch bei gewöhnlichen Temperatur- und Druckwerten geschaffen werden; dann haben wir weiche und halbflüssige plastische Kristalle. Auf diese Weise existiert zwischen einem normalen orientierten festen Zustande und einem gehemmten orientierten flüssigen Zustande eine Reihe von Uebergangsformen. Ein besonderes Interesse bietet natürlich der orientierte flüssige Zustand, sobald bei leicht erreichbaren Temperatur- und Druckwerten diese Orientierung infolge einer besonderen Struktur der Moleküle eintritt, welche die freie Wanderung der Moleküle behindert. Das Gebiet dieser Stoffe ist aber schon von D. Vorländer so gründlich behandelt worden (welcher mit Hilfe seiner kinetisch-chemischen Theorie eine

---

[1]) Koll.-Zeitschr. 6, 311 (1910).

*) Anmerkung bei der Korrektur: Hinsichtlich der Frage über die Existenz des kritischen Punktes „fest—flüssig" ist die soeben (Oktober 1912) erschienene Abhandlung von Bridgman (Zeitschr. f. anorg. Chemie 77, 377, 1912) besonders interessant; obgleich der Verfasser selbst zu der Voraussetzung neigt, daß die Gleichgewichtskurve dauernd unbegrenzt ansteigt (diese Voraussetzung war auch von mir in der Koll.-Zeitschr. 6, 309 [1910] als möglich ausgesprochen worden), so bin ich persönlich doch der Ansicht, seine experimentellen Ergebnisse in gewissem Maße als Bestätigung meines Satzes über das Vorwiegen des dispersoiden Zustandes in der Nähe des Endes (dem kritischen Punkt) der obengenannten Kurve anzusehen. Es ist auch von Interesse, einige der theoretischen Ueberlegungen von Bridgman (377 -378, 444—445, 455) mit den von mir ausgesprochenen zu vergleichen.

Menge neuer orientierter Flüssigkeiten entdeckte), daß ich den Leser nur noch auf die Arbeit dieses Gelehrten „Kristallinisch-flüssige Substanzen“ aufmerksam machen kann[1]). Es ist äußerst charakteristisch, daß bei der Beschreibung von flüssig-kristallinischen Substanzen sowohl Hinweise auf verschiedene Stabilitätsgrade von flüssig-kristallinischen Stoffen, als auch Bezeichnungen wie „kaum kristallinisch-flüssig“, „wahrscheinlich kristallinisch-flüssig“ u. d. ähnliche vorkommen.

Wenn wir die Geschichte der Lehre von den Kolloiden verfolgen, so sehen wir, daß bis zur Annahme der Allgemeinheit des kolloiden Zustandes zuerst nur von besonderen Gruppen von Stoffen angenommen wurde, daß sie fähig wären in diesem Zustande aufzutreten, später wurde schon von „wenig-kolloiden“ und „stark-kolloiden“ Körpern gesprochen usw. Ueberhaupt hat die Entwickelungsgeschichte der Lehre vom flüssig-kristallinischen Zustande viel gemeinsames mit der Entwickelungsgeschichte der Lehre vom kolloiden Zustande[2]). Man kann jetzt schon mit voller Gewißheit behaupten, daß der flüssig-kristallinische Zustand eine allgemeine Eigenschaft der Materie ist, und, daß die individuellen Eigenschaften der Körper dieselbe Rolle spielen, wie beim kolloiden Zustande, d. h. entweder erschweren oder erleichtern sie die Art und Weise der Realisierung dieser Zustände. Man muß stets im Auge behalten, daß es durch Auswahl entsprechender Bedingungen möglich ist, alle Schwierigkeiten zu überwinden und einen beliebigen Körper wie im dispersoiden so auch im flüssigen orientierten Zustande zu erhalten. Zum Erhalten von Stoffen in dispersoidem Zustande besitzen wir schon durchaus ausgearbeitete allgemeine Methoden[3]), und es unterliegt keinem Zweifel, daß die oben erwähnten allgemeinen Hinweise auf die zur Entstehung eines orientierten flüssigen Zustandes notwendigen Bedingungen mit der Zeit sich zu ähnlichen allgemeinen Methoden entwickeln werden. Aus der Charakteristik des orientierten flüssigen Zustandes geht deutlich hervor, daß diese Orientierung in verschiedenem Grade verletzt werden kann. Nicht nur starkes Zerdrücken, sondern sogar schon das eigene Gewicht des Tropfens kann eine Verletzung der Orientierung hervorrufen, ebenso wirkt natürlich die Wärmeungleichmäßigkeit usw. Diese Verletzungen der Orientierung können in Anbetracht der leichten

[1]) D. Vorländer, Kristallinisch-flüssige Substanzen. (Stuttgart 1908, Verlag von Ferdinand Enke.)

[2]) Vgl. Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 8, 269, 270 (1911).

[3]) Grundzüge d. Dispersoidchemie (Dresden 1911).

Beweglichkeit der Moleküle sehr leicht an einer Stelle des Kristalls aufhören und an anderen wieder entstehen, und sie müssen so oder anders gleichsam das Auftreten von zeitweiligen inneren Flächen ohne wahrnehmbare Verletzung der Vollständigkeit des flüssig-kristallinischen Individuums hervorrufen. Die ultramikroskopischen Untersuchungen, welche ich an einer ganzen Reihe von flüssig-kristallinischen Substanzen[1]) vorgenommen, haben gezeigt, daß die flüssig-kristallinischen Individuen aller untersuchten Körper mehr oder weniger stark opaleszieren, d. h. sehr scharf das Tyndallphänomen zeigen. Nur bei den Cholesterinderivaten (Cholesterinpropionat und Cholesterinbenzoat) konnte ich ohne allen Zweifel die Anwesenheit von zahlreichen ultramikroskopischen Partikelchen feststellen, wobei das Auftreten dieser Teilchen sich durch eine Aenderung der Opaleszenzfarbe — von blau bis blaugrün — dokumentiert. Man muß in Betracht ziehen (D. Vorländer l. c. 37—38), daß gerade bei den Cholesterinderivaten das Verhältnis zwischen den Phasen verhältnismäßig kompliziert ist, und daß sie außerdem wahrscheinlich wohl Gemenge von Isomeren darstellen. Bei anderen flüssig-kristallinischen Substanzen [p-Azooxyanisol, Kondensationsprodukt aus Benzaldehyd und Benzidin, Anisaldazin, Kondensationsprodukt aus p-Toluylaldehyd und Benzidin (Gattermann)] konnte ich keine separaten ultramikroskopischen Teilchen bemerken. Ich habe dieselben Präparate flüssig-kristallinischer Substanzen studiert, mit denen G. Bredig und G. v. Schukowsky[2]) ihre Versuche der Kataphorese angestellt haben (der letztere hat mir liebenswürdigst einen Teil seiner Präparate zur Verfügung gestellt); bei andauernder Kataphorese haben die genannten Gelehrten ein positives Resultat nur beim Cholesterinpropionat erhalten. Die ultramikroskopischen Untersuchungen habe ich bei verschiedenen Bedingungen ausgeführt: 1. bei sehr schneller Abkühlung [ich brachte das bis zum Klarwerden erwärmte Präparat auf den kalten Objekttisch des Ultramikroskops[3])], 2. bei fast konstanter Temperatur, indem ich mich hierzu eines speziellen Ultramikroskops bediente, das erwärmt werden konnte, und welches nach meinen Angaben von der Firma C. Reichert in Wien konstruiert worden ist. Bei der ersten Methode konnte man beim Abkühlen eine deutliche Opaleszenzzunahme bemerken; als Grund

[1]) *Die ultramikroskopischen Untersuchungen flüssiger Körper und der Schmelzprozesse gewöhnlicher Kristalle werden von mir fortgesetzt.*

[2]) G. Bredig und G. v. Schukowsky, Berl. Ber. **37**, 3419 (1904).

[3]) **Die Methode ist, da sie natürlich sehr unvollkommen war, von mir fallen gelassen worden.**

für diese Zunahme muß man die außerordentliche Wärmeungleichmäßigkeit des sich abkühlenden Systems unter den angeführten Bedingungen bezeichnen. Das Ultramikroskop, dessen ich mich bei den Untersuchungen bei konstanter Temperatur bediente, bestand aus einem konischen Ultrakondensor, welcher die Anwendung des Immersionsöls überflüssig machte, und aus einer mit einer Oeffnung versehenen Platte, die elektrisch erwärmt wurde und zur Regulierung der Temperatur mit einem System von Rheostaten verbunden war. Mein Ultramikroskop unterscheidet sich wesentlich von allen anderen Systemen dadurch, daß die Erwärmung des Präparats von oben (und nicht, wie es gewöhnlich geschieht, von unten) erfolgt, und daß es möglich ist, durch Druck mit der erwärmten Platte eine sehr geringe Schichtdicke des Präparates zu erzielen. Indem man mit den Rheostaten die Stromstärke reguliert, kann man stundenlang das Präparat bei einer konstanten Temperatur halten: durch unbedeutendes Verschieben des Rheostaten ist es z. B. möglich, die wachsenden flüssig-kristallinischen Individuen — die Tropfen — zu veranlassen, entweder sich zu vergrößern oder zu verkleinern. Aus den bisher erhaltenen Resultaten ergibt sich folgendes: die Opaleszenz ist sehr deutlich, verändert sich wenig mit der Temperaturänderung, das Erscheinen und Verschwinden der Opaleszenz erfolgt fast momentan, als ob ein bläulich trüber Vorhang sich senkt und wieder hebt. Die ultramikroskopischen Teilchen sind in den angeführten Stoffen nicht zu bemerken. Ich muß hier hinzufügen, daß, nach der scharfen Opaleszenz zu urteilen, die Möglichkeit, die einzelnen Ultramikronen wahrzunehmen nicht ausgeschlossen ist, obschon das Fehlen eines passenden Immersionsmittels mir noch nicht gestattet, die zerlegende Fähigkeit der derzeitigen Ultrakondensoren voll auszunutzen. Auf jeden Fall ist das Faktum der optischen Heterogenität flüssig-kristallinischer Individuen ohne allen Zweifel festgestellt worden. Dieser Umstand unterscheidet wesentlich den flüssigen Kristall von einem typischen festen und entspricht durchaus der Charakteristik des flüssig-kristallinischen Zustandes. Die weiteren ultramikroskopischen Untersuchungen, die ich fortsetze, müssen die Aenderung in der Opaleszenzintensität mit der Aenderung des Durchmessers des flüssig-kristallinischen Tropfens und einige auf dessen Oberfläche auftretende interessante Erscheinungen aufklären.

B. Der gasförmige orientierte Zustand. D. Vorländer und O. Lehmann halten das Erscheinen der Orientierung der Moleküle bei stark komprimierten Gasen nicht für unwahrschein-

lich, wenn die Moleküle genügend groß sind. Vom obigen Standpunkt aus kann man bei beliebigem Gase, bei genügend hohem Druck oder bei Einführung von orientierenden Faktoren diesen oder jenen Orientierungsgrad hervorrufen. Deshalb liegt in der Existenz eines gehemmten gasförmigen orientierten Zustandes nichts paradoxes[1]).

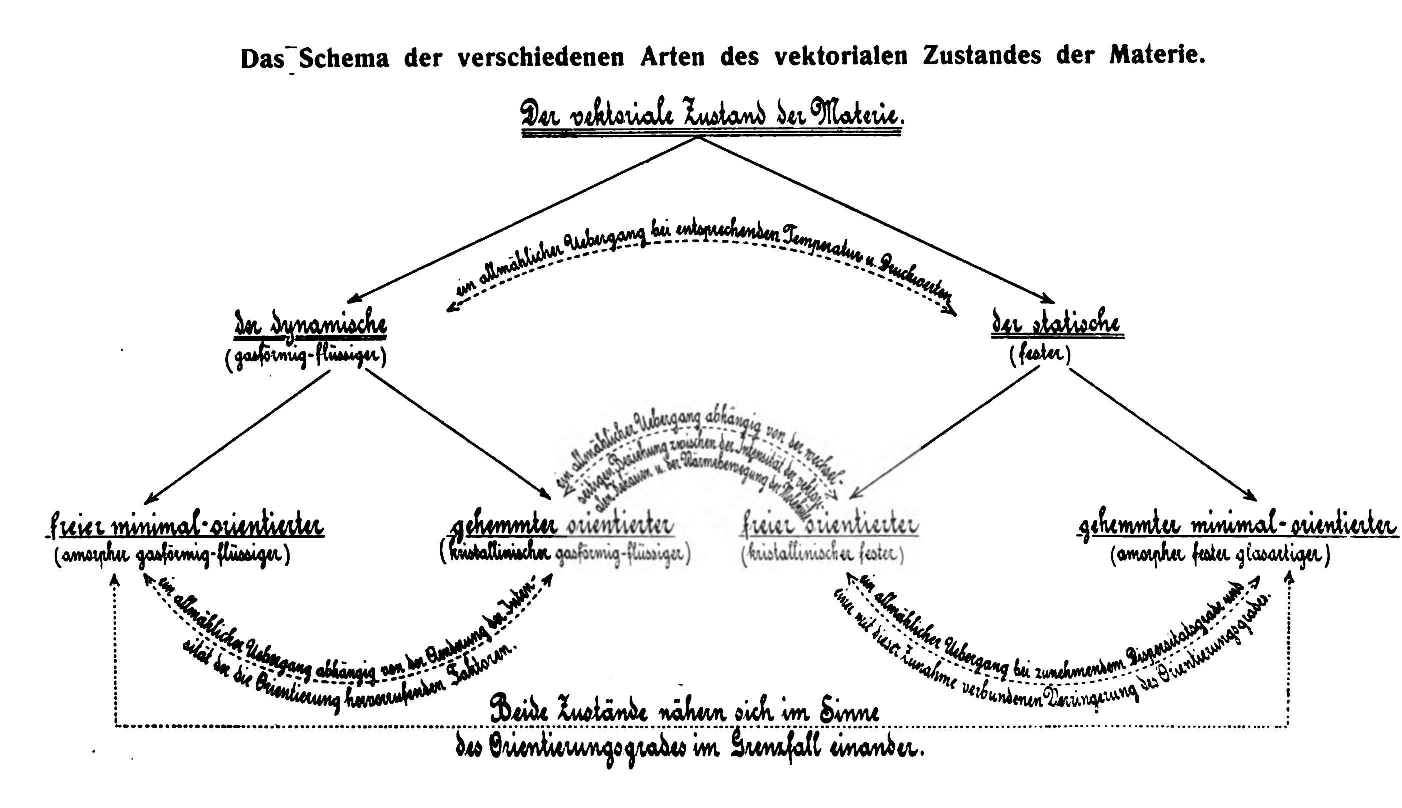
IV. Die Systematik und Nomenklatur der verschiedenen Arten des vektorialen Zustandes der Materie.

Vergleichen wir ein normales Gas oder eine normale Flüssigkeit mit einem normalen festen Kristall, so wird der Charakter der Bewegung in den Systemen sich wesentlich unterscheiden: im festen Kristall nämlich, können die Moleküle, wenn sie sich auch in stärkerer Wärmebewegung befinden, sich fast nicht von einer gewissen mittleren durch die Orientierung bedingten Lage entfernen. Auf Grund dessen kann man den normalen gasförmig-flüssigen Zustand als einen freien dynamischen minimal-orientierten[2]) vektorialen Zustand, den normalen festen Zustand als einen freien statischen orientierten vektorialen Zustand bezeichnen. Auf diese Weise wird der normale Zustand für Gase und Flüssigkeiten ein minimal-orientierter, für einen festen Körper aber umgekehrt ein orientierter (genauer maximal-orientierter) Zustand sein. Diesem freien normalen Zustande wird der gehemmte Zustand entsprechen, wobei für Gase und Flüssigkeiten der gehemmte Zustand orientiert, für den festen Körper aber umgekehrt minimal-orientiert sein wird[3]).

[1]) Ich lenke hier die Aufmerksamkeit darauf, daß die bei einer höheren als der kritischen Temperatur unter starkem Druck komprimierten Gase noch vor dem Auftreten einer wahrnehmbaren Orientierung, in gewissem Grade heterogen, im Sinne des Auftretens von Molekülkomplexen in ihnen, werden müssen. Es muß bemerkt werden, daß bis jetzt die Frage vom Zustande eines Körpers im kritischen Punkt Meinungsverschiedenheiten hervorruft. Andrews sagt direkt, daß die bei einer höheren als der kritischen Temperatur befindliche und weit über den kritischen Druck komprimierte Kohlensäure sich weder in einem gasförmigen, noch in einem flüssigen Zustande befindet, sondern einen Zustand zwischen diesen beiden Zuständen einnimmt. Ich bin überzeugt, daß hier ein neues weites Gebiet der Dispersoidchemie verborgen liegt.

[2]) Siehe unter [3]).

[3]) In beiden Fällen haben wir kein Recht von einem absoluten Fehlen der Orientierung zu sprechen, deshalb halte ich es für notwendig statt „nicht-orientiert" „minimal-orientiert" zu sagen. Vgl. deshalb auch Kolloidchem. Beih. 1, 331—374 (1910).


Das Schema der verschiedenen Arten des vektorialen Zustandes der Materie.
Der vektoriale Zustand der Materie.
ein allmählicher Uebergang bei entsprechenden Temperatur u. Druckwerten
der dynamische
(gasförmig-flüssiger)
der statische
(fester)
ein allmählicher Uebergang abhängig von der wechsel-
seitigen Beziehung zwischen der Intensität der vektori-
u. der Wärmebewegung der Moleküle
freier minimal-orientierter
(amorpher gasförmig-flüssiger)
gehemmter orientierter
(kristallinischer gasförmig-flüssiger)
freier orientierter
(kristallinischer fester)
gehemmter minimal-orientierter
(amorpher fester glasartiger)
ein allmählicher Uebergang abhängig von der Abnahme der Inten-
sität der die Orientierung hervorrufenden Faktoren.
ein allmählicher Uebergang bei zunehmendem Dispersitätsgrade und
einer mit dieser Zunahme verbundenen Verringerung des Orientierungsgrades.
Beide Zustände nähern sich im Sinne
des Orientierungsgrades im Grenzfall einander.

Wie schon früher gesagt, existieren zwischen allen Zuständen Arten von allmählichen Uebergängen; auf dem folgenden Schema sind die Bedingungen für solche Uebergänge von einer Art zur anderen auf den geschweiften mit einer Pfeilspitze versehenen Linien angegeben. Uebrigens ist das Schema dermaßen klar, daß es keiner weiteren Erläuterung bedarf. Zum Vergleich führe ich das gewöhnliche Schema des Zustandes und das von D. Vorländer an.

Das gewöhnliche Schema.

fest.	**flüssig.**	**gasförmig.**
1. kristallinisch.	—	—
a) isotrop (regulär)	—	—
b) anisotrop.	—	—
2. amorph.	2. amorph.	2. amorph.
isotrop.	isotrop.	isotrop.

Das Schema von D. Vorländer[1]).

fest.	**flüssig.**	**gasförmig.**
1. kristallinisch.	1. kristallinisch.	1. kristallinisch.
a) isotrop (regulär)	a) isotrop (regulär)	a) isotrop (regulär)
b) anisotrop.	b) anisotrop.	b) anisotrop.
2. amorph.	2. amorph.	2. amorph.
isotrop.	isotrop.	isotrop.

Sehr häufig findet man in den Lehrbüchern der Physik ohne eine weitere Erklärung angeführt, daß die gewöhnliche „amorphe" Flüssigkeit keine eigene Form besitzt und unfähig ist, diese beizubehalten, und diese Charakteristik wird als Gegensatz zum festen Zustande angegeben. Dagegen schreibt B. P. Weinberg vollständig richtig in seinem Physikkursus, daß ein kleines Volumen einer Flüssigkeit eine Kugelform hat und jedes davon abgetrennte Quantum selbständig die für Flüssigkeiten charakteristische Kugelform annehmen wird. Die vom Kristall aber abgeteilten Stückchen werden nicht mit wahrnehmbarer Geschwindigkeit die selbständige Form eines Polyeders annehmen, vorausgesetzt, daß der Kristall nicht weich ist. Zu den Betrachtungen von B. P. Weinberg will ich hinzufügen, daß die Fähigkeit zu einer spontanen Wiederherstellung der Form sich in direkter Abhängigkeit von der leichten Beweglichkeit der Moleküle befindet, welche die

[1]) In das Schema ist von mir der von D. Vorländer vorausgesetzte gasförmige kristallinische Zustand aufgenommen werden.

Konsistenz der Stoffe bedingt. Je dünnflüssiger die Konsistenz, desto größer ist die Geschwindigkeit sowohl der spontanen Wiederherstellung der Form als auch der Herstellung der Orientierung. Die spontane Verringerung des Dispersitätsgrades erfolgt, besonders wenn sie mit einer „Selbstreinigung" verbunden ist, ebenfalls um so schneller, je leichter beweglich die Moleküle sind: der Prozeß der „Selbstreinigung" wird, wie O. Lehmann[1]) gezeigt hat, besonders deutlich bei den flüssigen Kristallen beobachtet. Alle diese „Selbst"-Prozesse erfolgen bei jeder Konsistenz des Systems, die Geschwindigkeit ist aber für Systeme mit fester Konsistenz sehr gering.

Bei der augenblicklichen Entwicklung der Lehre von den dispersen Systemen erscheint die Frage nach der Konsistenz der Moleküle selbst durchaus berechtigt. Wenn wir uns die Frage vorlegten, welcher Art der Aggregatzustand der Moleküle ist, so wäre eine solche Frage im Anschluß an ein Molekül selbstverständlich sinnlos. Betrachten wir aber den Zustand wie Wilhelm Ostwald, d. h. in Bezug auf die Energie des Volumens und die Energie der Form, so ist die Frage, welcher Art die „Formart" sei, durchaus angebracht. Schon vom molekularkinetischen Standpunkt aus kann man den Molekülen keinen gasförmig-flüssigen Zustand zusprechen, und deshalb kann man auf die gestellte Frage nur antworten, daß die Moleküle einen festen vektorialen Zustand haben. In einem gewöhnlichen orientierten festen Zustande erhält diese „Festigkeit" und „Vektorialität" der Moleküle einen besonders präzisen ins Auge fallenden Ausdruck. Je dichter das Raumgitter eines festen Kristalls, je niedriger die Temperatur, je stärker die vektoriale Kohäsion zum Vorschein kommt, um so deutlicher offenbart sich die „Festigkeit" und „Vektorialität" der Moleküle.

Auf Grund dessen liegt, glaube ich, nichts Paradoxes in den von mir schon lange ausgesprochenen Grundsätzen meiner Vektorialitätstheorie der Materie[2]), wie z. B. im folgenden Grundsatz: „Jedes reale materielle System, wie es auch seiner Konsistenz nach beschaffen sein möge, besteht aus kleinsten, festen, vektorialen Elementen (Moleküle und deren Komplexe). Die Konsistenz eines solchen Systems bei gegebenen Bedingungen ist von zwei Faktoren abhängig: 1. vom

---

[1]) Vgl. O. Lehmann, Die neue Welt d. flüssigen Kristalle (Leipzig 1911), 337-342.

[2]) Koll.-Zeitschr. 2, 83 (1907), 200—201 (1908); 3, 168 (1908); 6, 32—38, 209—213, 307—311 (1910); 7, 96, 256—265 (1910). — Kolloidchem. Beih. 1, 331—374 (1900).

Spannnngsgrad der Vektorialkräfte und 2. vom Beweglichkeitsgrad der festen Vektorialelemente"[1]).

Nach der ausführlichen Erklärung meiner Theorie nehme ich an, daß sie jetzt nicht mehr als nichtentsprechend den tatsächlichen Verhältnissen erscheinen wird. Bemerken will ich noch, daß wir den absoluten Wert der vektorialen Kohäsion nicht kennen, denn wir beobachten immer nur die Summe der Einflüsse der Wärmebewegung der Moleküle und der vektorialen Kohäsion.

Zum Schluß dieses Abschnitts will ich noch einmal auf einige wechselseitige Beziehungen zwischen einem flüssigen minimal-orientierten und einem festen orientierten Zustande hinweisen. Haben wir z. B. ein Kilogramm geschmolzenes Gold, so betrachten wir die ganze Flüssigkeitsmasse wie ein Individuum, welches keine makro- oder mikroskopischen inneren Trennungsflächen besitzt. Das kommt natürlich daher, weil eine Flüssigkeit keine irgendwie wahrnehmbaren orientierten Molekülgruppen besitzt. Beim Festwerden des geschmolzenen Goldes erhalten wir ein Stück mit einer gemeinsamen, dasselbe vom umgebenden Raum trennenden Oberfläche; aber schon eine einfache mikroskopische Untersuchung zeigt uns, daß es in diesem Stück noch eine stark entwickelte innere Fläche gibt, welche das ganze Stück in Teile trennt, in denen die Moleküle normal orientiert sind, die einzelnen Teile aber besitzen im Verhältnis zu einander keine richtige Orientierung. Wie schon früher erwähnt wurde, dient die Entwickelung dieser inneren Flächen als Maßstab für den allgemeinen Orientierungsgrad des festen kristallinischen Systems. Auf diese Weise vergleichen wir beim Studium der wechselseitigen Beziehungen zwischen einer Flüssigkeit und einem festen Körper das Individuum mit einem Aggregat von Individuen. Es ist selbstverständlich, daß die Eigenschaften solcher Systeme nur dann sich einander nähern können, wenn bei der Flüssigkeit infolge des einen oder anderen Orientierungsgrades innere Trennungsflächen auftreten oder beim festen Körper die inneren Trennungsflächen das Maximum und zugleich damit der Orientierungsgrad das Minimum erreicht. Das Vorhandensein von allerverschiedensten Graden der Dispersität, der Orientierung und der Beweglichkeit gibt doch noch keine Möglichkeit, eine scharfe Grenze zwischen den einzelnen Arten eines dem Wesen nach einheitlichen vektorialen Zustandes der Materie zu ziehen.

[1]) Koll.-Zeitschr. 3, 168 (1908).

Zweiter Teil.[1])

Die Systematik hochdisperser Niederschläge.

I. Allgemeines. Die grobdispersen Niederschläge bieten hinsichtlich der Bestimmung ihres Zustandes keine Schwierigkeiten, deshalb wird nur von hochdispersen Niederschlägen die Rede sein, wobei wir uns mit der Untersuchung von festen und flüssigen Niederschlägen begnügen wollen. Die ersteren bezeichnen wir als suspensoide, die letzteren als emulsoide Niederschläge. Im ersten Moment erscheint die Systematik sehr einfach, aber in der Praxis ist es nicht so leicht die hochdispersen Niederschläge zu unterscheiden. Der leichteren Uebersicht der uns interessierenden Frage wegen wollen wir die Ausführungen in folgende Abschnitte teilen:

II. Die Beweismethoden der emulsoiden und suspensoiden Natur der Niederschläge.

III. Die Eigenschaften der Flüssigkeits- und Kristallkeime.

IV. Die Uebergangsformen der Niederschläge. Der aggregative flüssig-kristallinische Zustand.

Im Abschnitt V wollen wir einige Widersprüche zwischen den in dieser Abhandlung ausgesprochenen Anschauungen und den Ansichten von O. Lehmann prüfen und im „Schlußwort" die Lehre von der „Amorphie" von allgemeinen Gesichtspunkten aus beleuchten.

II. Die Beweismethoden der emulsoiden und suspensoiden Natur der Niederschläge.

Vor allen Dingen wollen wir

a) mit Kristallkeimen solche hochdispersen Teilchen der Niederschläge bezeichnen, welche bei allmählicher Verringerung des Dispersitätsgrades deutliche Kristalle ergeben,

b) mit Flüssigkeitskeimen solche hochdisperse Teilchen der Niederschläge bezeichnen, welche bei allmählicher Verringerung des Dispersitätsgrades deutliche Tropfen ergeben.

[1]) In diesen Teil ist auch das Material aufgenommen, welches ich unter dem Titel „der primäre und wahre Bau der Gallerte ist ein feinkörnig-vektorialer" veröffentlichen wollte, mit Ausnahme des Materials, welches die osmotischen und anderen Strukturen und die Möglichkeit der Kristallisation von Gelatine und Agar-Agar betrifft. [Kolloidchem. Beihefte 1, 362, 373 (1910).]

Haben wir nun eine dispersoide Lösung oder einen dispersoiden Niederschlag und möchten wissen, ob er aus Flüssigkeits- oder Kristallkeimen besteht, resp. die Natur der dispersen Phase genauer erfahren und die Frage beantworten, ob wir es mit einem Emulsoid oder Dispersoid[1]) zu tun haben, so existieren dazu folgende direkte Methoden, welche auf der Verringerung des Dispersitätsgrades der zu untersuchenden Phase basieren.

A. Spontane Verringerung des Dispersitätsgrades. Die große Klasse der dispersoiden Systeme, welche nämlich durch die Kristallisations- oder Verflüssigungsmethode erhalten wurden, verringert im Laufe der Zeit ihre Dispersität und liefert schließlich solche wenig-dispersen Systeme, in welchen mit Hilfe der mikroskopischen Untersuchung leicht der Aggregatzustand der dispersen Phase zu konstatieren ist. Die dispersoiden Silberlösungen z. B. geben bei bestimmten Bedingungen schon nach einem Jahre einen vollkommen deutlichen kristallinischen Niederschlag. Die emulsoiden Lösungen, welche durch ein Durchleiten von überschüssigem HCl durch eine Lösung von oleinsaurem Kupfer im nicht ganz trockenen Benzol (die Zusammensetzung der dispersen Phase ist $xCuCl_2 + yHCl + zH_2O$) erhalten wurden, liefern bei spontaner Koagulation, z. B. im Laufe eines Monats, einen Niederschlag, der aus vollständig deutlichen Tropfen besteht (P. P. von Weimarn und J. B. Kahan). In beiden Beispielen ist der Niederschlag zu Beginn der Koagulation derartig hochdispers, daß der Aggregatzustand mikroskopisch nicht bestimmt werden kann. Im ersten Augenblick könnte man glauben, daß die angeführte Methode stets ein falsches Resultat in den Fällen ergeben wird, wo im Dispersionsmittel zuerst hochdisperse Tropfen einer stark übersättigten Lösung des festen Körpers sich bilden. Dem ist aber nicht so: die Uebersättigung bleibt in hochdispersen Tropfen gerade länger bestehen, als in grobdispersen. Gießen wir wässerige $MnSO_4$-Lösungen in Alkohol, so erhalten wir eine Emulsion einer übersättigten $MnSO_4$-Lösung, deren Tropfen zu kristallisieren anfangen, sobald sie eine mikroskopische Größe erreichen. Bei außerordentlicher Uebersättigung in den entstehenden $MnSO_4$-Tropfen verläuft die Kristallisation momentan, und es gelingt nicht, eine flüssige disperse Phase festzustellen. Bei systematischen Untersuchungen kann man, indem man mit weniger übersättigten emulsoiden

---

[1]) Die Definition von „Suspensoid" und „Emulsoid" siehe Grundzüge d. Dispersoidchem. (Dresden 1911), 6—9.



Phasen arbeitet, mikroskopisch eine intermediäre Existenz von flüssigen Tropfen nachweisen.

B. Der Nachweis des emulsoiden Zustandes mit Hilfe der Elektrophorese. Da die spontane Koagulation sich bisweilen sehr in die Länge zieht, so ist es bedeutend bequemer, durch Elektrophorese die Teilchen der dispersen Phase näher zusammenzubringen, und wir erhalten im Fall eines Emulsoids auf der Platinplatte deutliche Tropfen. Das oben erwähnte komplizierte Emulsoid in Benzol z. B. gibt ungefähr nach einer Stunde auf der Platinplatte einen Anflug von deutlichen Tropfen (für die Elektrophorese wurde eine große Influenzmaschine mit einer maximalen Spannung von 130000 Volt benutzt, P. P. von Weimarn und J. B. Kahan). Haben wir es aber mit einem Suspensoid zu tun, so erhält man natürlich keinen Anflug von Tropfen. Die Elektrophorese ist sogar zur Charakteristik des solutoiden Zustandes anwendbar, in dieser Abhandlung soll aber davon nicht die Rede sein.

Die angeführten Methoden sind direkt, denn nach der Definition des Begriffes „Keim" erscheint als seine fundamentale Eigenschaft — sich durch Wachsen zu einem Individuum von bestimmten Eigenschaften zu entwickeln. Es ist aber auch klar, daß der Keim während des Wachsens zu einem Tropfen oder Kristall eine ganze Reihe von Entwickelungsstadien durchmacht, welche sich der unmittelbaren Wahrnehmung entziehen. Jetzt gehen wir zur Erläuterung der Eigenschaften der Keime über.

III. Die Eigenschaften der Flüssigkeits- und Kristallkeime.

Die Antwort auf die Frage, ob es möglich wäre, nur durch Aenderung des Dispersitätsgrades alle Eigenschaften der Kristall- und Flüssigkeitskeime in volle Uebereinstimmung zu bringen, muß negativ ausfallen, weil, wenn alle Eigenschaften eines flüssigen Keimes bei irgend einem Dispersitätsgrade mit allen Eigenschaften eines kristallinischen Keimes gleich wären, es unverständlich wäre, woher der Hauptunterschied zwischen den beiden Keimarten herstammt, der darin besteht, daß nach Maßgabe der Vergrößerung der Dimensionen von Kristallkeimen statische vektoriale orientierte Systeme entstehen; bei den flüssigen Keimen kann man, wenn man die oben erwähnten Uebergangserscheinungen (Uebersättigung und Unterkühlung) ausschließt, nichts Aehnliches beobachten. Dieser Unterschied (es ist die Rede von den Prozessen der Verflüssigung und des Festwerdens einer

und derselben Substanz) basiert augenscheinlich auf dem Unterschiede der gegenwärtigen Beziehungen zwischen der molekularen Kohäsion und der Wärmebewegung der Moleküle, welche bei den Bedingungen der Prozesse der Verflüssigung und des Festwerdens Geltung haben; da diese Wechselbeziehungen in beiden Prozessen fraglos ungleich sind, so sind auch die Resultate der Keimentwickelung in diesen Prozesen verschieden[1]). Hieraus folgt noch nicht, daß die Keime des Tropfens kleine in allen Beziehungen mit den großen identischen Tropfen, und daß die Kristallkeime kleine in allen Beziehungen mit den großen durchaus gleiche Kristalle sind; man hat im Gegenteil viel Grund zur Annahme[2]), daß die ersten Entwickelungsstadien der Flüssigkeits- und Kristallkeime, besonders hinsichtlich des Orientierungsgrades der Moleküle, sich sehr einander nähern, obgleich, wie schon früher bemerkt, von einem vollständigen Zusammenfallen dieser Stadien keine Rede sein kann. Um sich eine Vorstellung von dem Keimzustande der Kristalle zu machen, muß man die Methoden der „dispersoiden Fixierung", welche dem Wesen nach den Methoden der chemischen Fixierung analog sind, anwenden[3]).

IV. Uebergangsformen der Niederschläge. Der aggregative flüssig-kristallinische Zustand.

Bei einer jeden Kristallisation, bei jeder Entstehung von Niederschlägen passieren die Kristalle oder die Ansammlungen der Kristalle resp. der Niederschläge alle Stadien ihrer embryonalen Entwickelung, machen alle Niederschlagsformen durch. Der Unterschied besteht nur in der Geschwindigkeit, mit der alle diese Stadien zurückgelegt werden: sehr häufig hat man keine Möglichkeit bei der Bildung von aus großen Kristallen bestehenden Niederschlägen die Uebergangsstadien ihrer Entwickelung wahrzunehmen, weil die Geschwindigkeit des Ueberganges aus einem Stadium in das andere sehr groß ist. Zum Festhalten solcher Uebergangsstadien muß man entsprechende Methoden der „dispersoiden Fixierung" anwenden, von denen es natürlich viele geben kann, die aber alle auf einem Prinzip beruhen — auf der Verringerung der Entwickelungsgeschwindigkeit der kristallinischen Keime. Die von mir bearbeiteten

[1]) Vgl. Grundzüge d. Dispersoidchem. (Dresden 1911), 6 - 9, 20—24.

[2]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 6, 32--38 (1910); Grundriß d. Kolloidchemie II. Aufl. (Dresden 1911), 71—75.

[3]) Wilh. Ostwald, Grundriß d. allg. Chem. IV. Aufl. (Dresden 1909), 616 ff.

Methoden zur Herstellung von gelatinösen oder gallertartigen Niederschlägen beziehen sich auf diese Methoden der Fixierung[1]. Auf einer starken Abnahme der Löslichkeit, auf der Verunreinigung der Oberfläche der wachsenden Keime, auf einer künstlichen Erschwerung der Diffusion basieren diese Methoden. Endlich kann man mit Hilfe einer schnellen Kataphorese die Kristallkeime sammeln und sich davon überzeugen, daß der Niederschlag solcher Keime eine gallertartige Konsistenz besitzt ($CuCl_2$, P. P. von Weimarn und J. B. Kahan). Ein besonders hochdisperses Stadium des kristallinischen Keimzustandes stellen die gelatinösen Niederschläge und Gallerten dar. Aus den Eigenschaften dieser Systeme kann man einige Schlüsse auf die Eigenschaften der Kristallkeime ziehen. Vor allem muß bemerkt werden, daß bei genügend hohem Dispersitätsgrade des Niederschlages auf die Eigenschaften des Niederschlages der Substanz selbst die Eigenschaften des denselben umgebenden Dispersionsmittels ihren Stempel aufdrücken: der aus mikroskopisch nicht wahrnehmbaren Teilchen bestehende Niederschlag ist derartig vom flüssigen Dispersionsmittel umgeben, daß er fast die Eigenschaften eines flüssigen Systems besitzt. Die Menge des an den Niederschlagskörnchen anhaftenden Dispersionsmittels ist häufig größer als die Niederschlagssubstanz selbst; aber es dürfte wohl kaum angebracht sein auf Grund dieses den Niederschlag als emulsoid zu bezeichnen, wie es Wo. Ostwald tut[2].

Nicht nur die Konsistenz, sondern auch andere physikalisch-chemische Eigenschaften derartiger Niederschläge bilden sich aus den Eigenschaften des Dispersionsmittels und der Niederschlagssubstanz heraus. Schon aus diesen Bemerkungen ist ersichtlich, daß man den im Innern einer Lösung wachsenden Kristallembryo nicht für sich allein, sondern zusammen mit der ihn umgebenden Zone des Dispersionsmittels betrachten muß[3]. Je höher die Dispersität der im Niederschlage fixierten Embryonen ist, um so näher kommt der Niederschlag in seinen Eigenschaften der ursprünglichen Lösung, aus der er ausgeschieden ist. Als eine Haupteigenschaft von nicht allzu verunreinigten gallertartigen Niederschlägen und Gallerten ist das deutliche Auftreten der vektorialen Kohäsion zwischen den dieselben bildenden Körnern anzusehen. G. Quincke, O. Bütschli und ich

[1] Koll.-Zeitschr. 2–6 (1907—1911). — Grundzüge d. Dispersoidchem. (1911).
[2] Grundriß d. Kolloidchem. II. Aufl. (Dresden 1911), 121.
[3] Gedenkboek-van Bemmelen (Helder und Dresden 1910).

haben wiederholt diese Erscheinung der vektorialen Kohäsion beobachtet, welche mich auf die Idee vom aggregativen flüssig-kristallinischen Zustande gebracht hat[1]); der letztere unterscheidet sich wesentlich vom durch eine besondere Struktur der Moleküle hervorgerufenen flüssig-kristallinischen Zustande dadurch, daß derselbe (der aggregative flüssig-kristallinische Zustand) durch „Selbstreinigung" und Verringerung des Orientierungsgrades ein festes orientiertes System ergibt. Zur Charakteristik des kristallinischen Keimzustandes ist die Tatsache der vektorialen Kohäsion zwischen den Keimen und die Fähigkeit der kleinsten von ihnen, zu einem Kristallganzen sich zu vereinigen, besonders wichtig[2]). Natürlich spielt bei derartigen Verbindungen der kleinsten Keime das an ihrer Oberfläche anhaftende Lösungsmittel eine gewisse Rolle; das letztere folgt aus der Tatsache, daß es nicht möglich ist, den Keimzustand der Kristalle in einem die Kristallsubstanz gut lösenden Mittel zu verfolgen, wenn man nur nicht künstlich dieses Mittel mit Stoffen verunreinigt, welche von der Keim-Oberfläche stark adsorbiert werden, und wenn man die Diffusionsgeschwindigkeit in demselben nicht verringert[3]). Auf diese Weise sind die Kristallkeime ohne Zweifel vektorial und (was sich aus der Verbindung der Keime zu einem Kristallganzen ergibt) die Moleküle in denselben beweglicher und zum Umbau fähiger, als in den großen Kristallen. Da ferner an der Verbindung von Keimen auch das Lösungsmittel teilnimmt, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die Orientierung der Moleküle in den Keimen bis zu einem gewissen Grade unter dem Einfluß der Moleküle des Lösungsmittels gestört ist.

Aus allem Angeführten folgt, daß die kristallinischen Keime bis zu einem gewissen Grade Eigenschaften von Flüssigkeiten besitzen, aber durchaus nicht ihnen vollständig gleich werden, denn aus einer Vereinigung von Keimen enstehen feste Kristalle, aber keine Tropfen. Deshalb kann man auch die gelatinösen Niederschläge und Gallerten nicht als Emulsoide ansehen, sondern muß sie zu den Suspensoiden rechnen; um so mehr als die gelatinösen Niederschläge eine ununterbrochene Fortsetzung in der Reihe der weniger dispersen Niederschläge bilden, welche zweifellos aus festen mit einer Flüssigkeit behafteten Kriställchen bestehen. Wo. Ostwald weist darauf hin, daß der gelatinöse AgCl-Nieder-

---

1) Kolloidchem. Beih. 1, 331—374 (1910).
2) Grundzüge d. Dispersoidchem. (Dresden 1911), 24–28.
3) Ibidem 97—98.

schlag weniger lichtempfindlich ist als andere Niederschläge und sieht darin einen Beweis für die emulsoide Natur desselben[1]). Nach den obigen Ausführungen ist die geringere Lichtempfindlichkeit dadurch zu erklären, daß bei genügend hohem Dispersitätsgrade die Eigenschaften der Niederschlagssubstanz selbst durch die Eigenschaften des Dispersionsmittels verdeckt werden. Eine wahre Lösung von festem AgCl ist, aller Wahrscheinlichkeit nach, noch weniger lichtempfindlich.

Wo. Ostwald[2]) findet ebenfalls auch keinen logischen Grund für eine Teilung der wahren Lösungen in „Emulside" und „Suspenside", obgleich der Grund genau derselbe ist wie bei der Unterscheidung von „Emulsoiden" und „Suspensoiden". Zwei Lösungen (natürlich bei verschiedenen Temperaturbedingungen usw.) einer flüssigen und einer festen, jedoch von gleicher Substanz unterscheiden sich dadurch, daß man bei einer Verringerung des Dispersitätsgrades der molekulardispersen Phase im ersten Fall Tropfen einer Flüssigkeit, im zweiten feste Kristalle erhält. Dieser Unterschied ist doch sehr wesentlich. Die Uebergangserscheinungen (Uebersättigung) erschweren natürlich auch hier die Klassifikation.

Ich benutze die Gelegenheit, nochmals darauf hinzuweisen [vgl. die Entgegnungen von Wo. Ostwald[3])], daß die übersättigten Lösungen Uebergangsformen von den Dispersoiden zu den Dispersiden darstellen[4]). Indem Wo. Ostwald dieses verneint, läßt er zeitweilig außer acht, daß die hochdispersen Teilchen von einer (im Verhältnis zu den größeren Teilchen) übersättigten Lösung umgeben sind; vergrößern wir progressiv die Dispersität der Teilchen und verringern ihre Anzahl in der Volumeneinheit, so gelangen wir schließlich zu einer (im Verhältnis zur grobdispersen Phase) stark übersättigten Lösung. Es ist vollkommen irrelevant, ob die dispersoide Lösung mit Hilfe der Dispersions- oder der Kondensationsmethode erhalten wird; denn auf jeden Fall gelangen wir durch eine Vergrößerung der Dispersität und eine Verringerung der Konzentration zu einer molekulardispersen Lösung derselben Substanz, welche hinsichtlich der grobdispersen Phase übersättigt sein wird. Nur wenn die Dispersitätsvergrößerung von einer chemischen Umwandlung (z. B. eine langsame Lösung von hochdispersem Kupfer in Salpetersäure) begleitet wird, erhalten wir im Resultat eine unge-

[1]) Grundriß d. Kolloidchem. II. Aufl. (Dresden 1911), 121.
[2]) Ibidem 51.
[3]) Ibidem 37.
[4]) Koll.-Zeitschr. 8, 24—33 (1911).

sättigte Lösung (eine schwache wässerige Lösung von salpetersaurem Kupfer). Derartige Fälle gehören natürlich nicht in die Systematik, in der angenommen wird, daß man durch eine einfache Verringerung des Dispersitätsgrades umgekehrt die dispergierte Substanz erhält. Die Tatsache, daß die disperse Phase (in Form einer dispersoiden Lösung oder Niederschlages) von einer übersättigten Lösung umgeben ist, dient als Grund dafür, daß die dispersen Systeme nicht stabil sind, und diesen Grund darf man bei der Wertbestimmung der Stabilität des Systems nicht aus dem Auge verlieren. Das Fehlen der Uebersättigung bei der Peptisation mit chemischer Umwandlung der dispersen Phase in eine leichtlösliche Substanz ist der Grund für die große Stabilität solcher dynamischer dispersoider Lösungen[1]).

Zum Schluß dieses Abschnitts muß ich noch darauf hinweisen, daß die mikroskopischen und ultramikroskopischen Untersuchungen von gelatinösen und gallertartigen (auf allerverschiedenste Weise erhaltenen) Niederschlägen der allerverschiedensten festen Substanzen vollständig deutlich zeigen, daß ihre ursprüngliche Struktur eine feinkörnige ist (vgl. z. B. die Mikrophotogramme in der Abhandlung „Zur Lehre von den Zuständen der Materie" in der Koll.-Zeitschr.) Natürlich setzt sich diese ursprüngliche Struktur infolge von mechanischen, kapillaren, osmotischen Einwirkungen Deformationen aus, welche den Anfang von sekundären Strukturen — Netzstrukturen — bilden[2]). Bei großen Konzentrationen der reagierenden Lösungen z. B. erfolgt die Reaktion nur an der Berührungsfläche des Strahls und der Tropfen der beiden Lösungen, was zu bizarren Bildungen — großzelligen Gallerten — führt[3]), die Zellwandungen dieser Gallerten jedoch besitzen wiederum eine feinkörnige Struktur. Weiter zeigt der Versuch, daß, indem die Körnchen aller dieser Niederschläge sich spontan von den fremden Beimengungen befreien und umkristallisieren, sie durch Vereinigung stets feste deutlich orientierte Systeme ergeben. Auf Grund alles dieses muß man zur Schlußfolgerung gelangen, daß der primäre und wahre Bau der Gallerte und der gelatinösen Niederschläge ein feinkörnig-vektorialer ist.

V. Die Anschauungen von Otto Lehmann.

Ich muß bemerken, daß viele von meinen in dieser Abhandlung angeführten Ansichten sich im direkten Gegensatz zu den Auffassungen von O. Lehmann befinden; so nimmt z. B. dieser Gelehrte an, daß

[1]) Grundzüge d. Dispersoidchem. (Dresden 1911), 73—79.
[2]) Ibidem 28—32.
[3]) Grundzüge d. Dispersoidchem. 66, Tafel I, Fig. 8 und 9.

1. der Zustand der Materie durch die Verschiedenheit der Moleküle selbst bedingt wird[1]);
2. die amorphen (nicht orientierten) Systeme Gemenge von verschiedenen Molekülen sind; die Systeme aus homogenen Molekülen können nicht durch Zerkleinerung, Zerdrücken usw. in einen Zustand von minimaler Orientierung gebracht werden (Pseudoamorphie)[2]);
3. die im Verhältnis zu den großen Kristallen größere Löslichkeit (und überhaupt andere Eigenschaften) hochdisperser Kriställchen ein Irrtum ist[3]);
4. die hochdispersen Teilchen unfähig sind, sich zu Kristallen zu vereinigen[4]);
5. kolloide Lösungen nur von amorphen Substanzen existieren[5]) usw.

In meiner Abhandlung „Zur Geschichte meiner Vektorialitätstheorie der Materie“[6]) habe ich mich schon mit den beiden ersten Ansichten von O. Lehmann eingehend beschäftigt, wenn ich nun noch das in vorliegender Abhandlung Angeführte betreffend die Veränderung des Orientierungsgrades eines festen Kristallsystems hinzufüge, so wird es, meiner Meinung nach, klar, daß O. Lehmann im Unrecht ist. Ich will damit nicht gesagt haben, daß beim Zerdrücken eines flüssigen Kristalls seine großen Moleküle sich nicht hauptsächlich parallel zu den Gläschenflächen orientieren können, man kann aber eine derartige Erscheinung nicht verallgemeinern.

Hinsichtlich der Unrichtigkeit des dritten Punktes kann man wohl kaum im Zweifel sein, auch nicht auf Grund einer unmittelbaren von G. Hulett ausgeführten Bestimmung der Löslichkeit von hochdispersem $BaSO_4$[7]).

Die Auffassung im vierten Punkt befindet sich im vollen Widerspruch zu der Erfahrung (O. Bütschli, G. Quincke, M. Traube-

[1]) O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Kristalle. (Leipzig 1911.) 89—113.

[2]) Ibidem 114 121, 196 (Fußnote 3) u. f.

[3]) Ibidem 142.

[4]) Ibidem 140.

[5]) Ibidem 342.

[6]) Koll.-Zeitschr. 7, 256—265 (1910).

[7]) G. Hulett, Zeitschr. f. phys. Chem. 37, 308 (1901).

Mengarini und A. Scala, L. Pelet-Jolivet, J. Amann, P. P. v. Weimarn)[1]).

Der fünfte Punkt widerspricht direkt meinen Versuchen zum Erhalten von kristallinischen Substanzen in kolloidem Zustande[2]) und widerspricht auch den an anderen Stellen des Buches ausgedrückten Ansichten von O. Lehmann selbst. So heißt es z. B. auf Seite 342 „darum gibt es amorphe kolloide Lösungen und nur solche" — auf Seite 275 „die Kolloidpartikelchen, aus welchen Niederschlagsmembranen entstehen, können nicht nur feste, sondern auch flüssige Kriställchen sein ...." (vgl. auch S. 142 und 143 und besonders 138, Fußnote 2 und S. 83 Fig. 61b). Da O. Lehmann in seinen Arbeiten sehr häufig sich selbst widerspricht, so ist schließlich äußerst schwierig festzustellen, welche von den Auffassungen er für die richtige hält. Auf einige Widersprüche habe ich schon in meiner Abhandlung „Zur Geschichte meiner Vektorialitätstheorie" hingewiesen[3]) und Wo. Ostwald hat dasselbe in seiner Rezension des Buches von O. Lehmann „Die neue Welt der flüssigen Kristalle" getan[4]). Man kann nur wünschen, daß bei einer neuen Auflage dieses sehr interessanten und lehrreichen Werkes die in demselben vorkommenden häufigen Widersprüche behoben werden mögen.

Schluß.

Zum Schluß dieser Abhandlung, welche hauptsächlich dazu bestimmt ist, um zu beweisen, wie unbegründet die Lehre von der „Amorphie" ist, will ich darauf hinweisen, daß vom allgemeinen Standpunkt der Naturkunde der Begriff „Amorphie" durchaus unzulässig ist: einem Ausdruck wie „Amorphie", der gleichbedeutend mit „Formlosigkeit" und „Chaos" ist, dürfte in der Wissenschaft kein Platz eingeräumt werden, weil ein Naturforscher überzeugt sein muß, daß in der Natur eine bestimmte Ordnung herrscht und nirgends in derselben ein amorphes Chaos existiert, sonst müßte er vor den Naturproblemen halt machen — ein Chaos kann nicht erforscht werden. Sehr häufig heißt es bei der Erklärung der molekularkinetischen Theorie, daß die Bewegungen der Gasmoleküle eine chaotische Ordnungs-

[1]) Grundzüge d. Dispersoidchem. (Dresden 1911), 24—28. — Kolloidchem. Beih. 1, 361—369 (1910).

[2]) Grundzüge d. Dispersoidchem. (Dresden 1911).

[3]) Koll.-Zeitschr. 7, 256—265 (1910).

[4]) Koll.-Zeitschr. 8, 269—270 (1911).

losigkeit darstellen, ohne auf die Relativität dieses Chaos hinzuweisen; es ist nicht schwer, sich vorzustellen, daß einem mit Vernunft ausgestatteten Riesen, im Verhältnis zu dem unsere Planeten und Sterne als ebenso kleine Größen erscheinen würden, wie uns die dispersoiden Teilchen und Moleküle, und dem die Jahrtausende ebenso schnell vergehen, wie uns Momente, die ganze Harmonie unseres Weltalls eine ebensolche chaotische Ordnungslosigkeit darstellen müßte, mit welcher die kinetische Theorie uns den molekularen Gaszustand schildert. Es ist klar, daß es eine „absolute Amorphie", ein „absolutes Chaos" in der Natur nicht geben kann für solche, die mit Ueberzeugung versuchen, in ihre Geheimnisse einzudringen; sie müssen von der Wahrheit des Satzes überzeugt sein: „die Natur aber ist überall vollständig, und wo wir in die Tiefe graben, sind wir sicher, ihrem Mittelpunkte näher zu kommen". [Wilhelm Ostwald.[1]]

Sommer 1911.

[1]) Grundriß d. allg. Chem., Schlußsatz.

Die Theorie der Herstellung und Stabilität kolloider Lösungen und Niederschläge. II.

Von P. P. von Weimarn (St. Petersburg). (Eingegangen am 12. Okt. 1911)

(Meinem Freunde Wolfgang Ostwald gewidmet.)

b) Die wichtigsten Grundlagen der allgemeinen Theorie der Kondensations-Methoden zur Herstellung disperser Systeme.[1]

Einleitung.

In meinen früheren Abhandlungen[2] habe ich häufig die Bedingungen zur Herstellung von dispersen Systemen — kolloiden Lösungen, Suspensionen und kolloiden Niederschlägen — mit Hilfe der Kondensation behandelt; deshalb führe ich in dieser Abhandlung vergleichsweise nur ganz kurz die Hauptresultate meiner theoretischen und experimentellen Untersuchungen der kolloiden Kondensationserscheinungen an, wobei die Ausführungen derartig abgefaßt sein werden, daß erstens der mit meinen früheren Abhandlungen unbekannte Leser keine Schwierigkeiten beim Verstehen empfinden wird, und zweitens, daß er die charakteristischsten die Kondensationstheorie erklärenden Erscheinungen mit Hilfe von äußerst einfachen Experimenten in seinem eigenen Laboratorium wiederholen kann. Eine besondere Aufmerksamkeit wird der Auslegung der Gründe für die Stabilität hochdisperser Systeme — kolloider Lösungen, Suspensionen und kolloider Niederschläge — geschenkt, denn diese wichtige Frage ist, meiner Meinung nach, noch nicht genügend beleuchtet worden und deshalb auch noch nicht vollständig verständlich.

---

[1]) Der erste Teil dieser Abhandlung a) „Die wichtigsten Grundlagen der allgemeinen Theorie der Dispersionsmethoden zur Herstellung disperser Systeme" ist in d. Kolloidchem. Beih. 1, 396- 422 (1910) abgedruckt.

[2]) Koll.-Zeitschr. 2—8 (1907—1911) und besonders „Grundzüge d. Dispersoidchemie" (Dresden 1911).

I. Die Herstellung von dispersen Niederschlägen.

A. Versuche. Wenn wir eine z. B. bei 70° C gesättigte NaCl-Lösung langsam bis zur Zimmertemperatur abkühlen, so erhalten wir mit unbewaffnetem Auge deutlich sichtbare Kristalle; wiederholen wir denselben Versuch jedoch bei schneller Abkühlung bis zur Zimmertemperatur, so fallen die Kristalle viel kleiner aus; tauchen wir endlich eine alkoholische NaCl-Lösung in einem zugeschmolzenen Probiergläschen schnell in flüssige Luft, so scheidet sich das Natriumchlorid[1]) in so hochdispersem Zustande aus, daß es unmöglich ist, die einzelnen Kriställchen zu unterscheiden — wir erhalten ein durchsichtiges Glas (P. P. von Weimarn und J. B. Kahan). Führen wir jetzt mit einer bei Zimmertemperatur gesättigten wässerigen NaCl-Lösung und Propylalkohol folgende Versuche aus: Gießen wir in ein Probiergläschen je 5 ccm Propylalkohol und NaCl-Lösung (es entstehen zwei Schichten) und schütteln die Flüssigkeit durch, so erhalten wir einen dispersen NaCl-Niederschlag; bei einer 300fachen Vergrößerung (Objektiv 4 b, Okular 18) erscheinen die Niederschlagskörnchen als Würfel mit Kanten von 2—3 mm, von welchen einige noch nicht ganz ausgebildet und die kleinsten Würfelchen zu Flocken vereinigt sind [Ausflockung nach G. Malfitano[2])]. Nehmen wir auf 5 ccm NaCl-Lösung 20 ccm Propylalkohol (es entstehen zwei Schichten), so erhalten wir einen noch höher dispersen Niederschlag, dessen Körnchen bei einer 300fachen Vergrößerung Würfel und Kanten von 0,5—1 mm darstellen. Die Bildung von Flocken ist in diesem Fall noch deutlicher (die Ausflockung erfolgt intensiver). Schüttelt man aber 2 ccm der NaCl-Lösung mit 40—50 ccm Propylalkohol (hierbei wird alles Wasser durch den Alkohol extrahiert), so erhält man einen flockigen NaCl-Niederschlag, der bei einer 300fachen Vergrößerung „amorph" erscheint; er besteht aus Flocken von körniger Struktur und bei der angeführten Vergrößerung kann man keine Würfelform der Körnchen feststellen (die Ausflockung erhält eine deutliche Struktur). Im Laufe der Zeit bilden die Körnchen (Umkristallisation siehe weiter) infolge der Zunahme ihres Volums kleinste Würfelchen[3]).

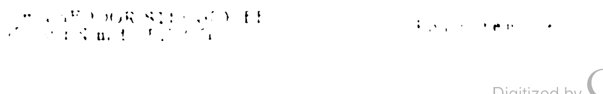
[1]) Genauer zu sagen das Natriumchloridsolvat.

[2]) G. Malfitano, Kolloidchem. Beih. 2, 142—212 (1910).

[3]) Die Löslichkeit von NaCl in einer Mischung von Propylalkohol und Wasser ist noch nicht bis zum genügenden Minimum gebracht worden.

[4]) Außerdem erfordert ihre Ausführung eine bedeutende Routine in der Herstellung von mikroskopischen Präparaten, weil der Propylalkohol schnell ver-





TAFEL I

Fig. 1

ca. 1/3 natürlicher Größe

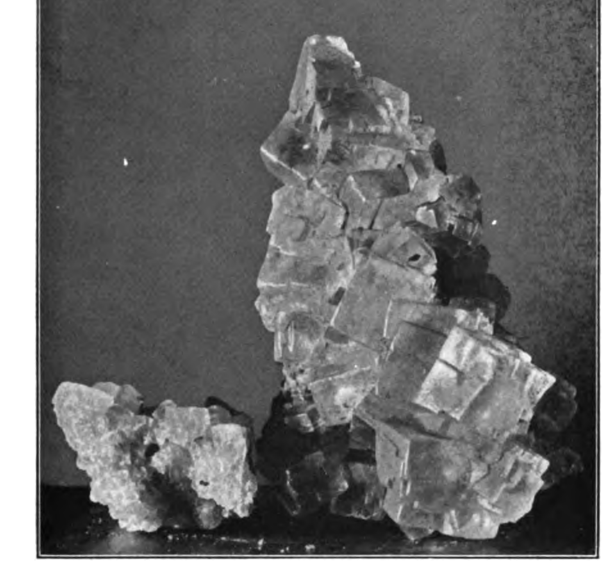
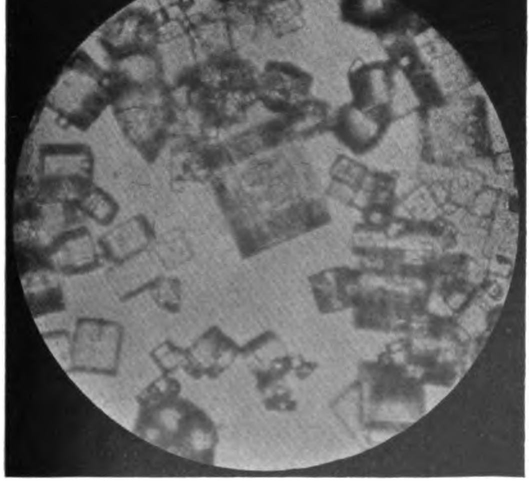


Fig. 2



Fig. 3



durch Eis und Kochsalz) trockenes HCl, so entsteht eine weißlich trübe etwas durchscheinende NaCl-Gallerte (nach der Analyse der gut gewaschenen Gallerte enthält sie ca. 98 Proz. NaCl). Wiederholen wir denselben Versuch mit einer Lösung von Natriumamylat in Amylalkohol, welche im Liter 1/100 Gramm-Molekül metallisches Natrium enthält, so erhalten wir eine stark opaleszierende, weißlich trübe Flüssigkeit, welche auch nach einer Woche nicht ganz durchscheinend wird (P. P. von Weimarn und J. B. Kahan). In diesem Fall haben wir es mit einer feinen NaCl-Suspension zu tun.[1])

Die geschilderten Experimente kann man mit demselben Erfolge mit einem beliebigen Körper ausführen, z. B. mit Natriumphosphat und -azetat u. a., und sie sind tatsächlich in meinem Laboratorium an den verschiedensten Substanzen[2]) mit genau den gleichen Resultaten erprobt worden.

B. Die Theorie der Erscheinungen. Aus den angeführten Versuchen, die der Leser ohne besondere Schwierigkeiten im Laboratorium in Probiergläschen kontrollieren kann, ergeben sich zwei Schlußfolgerungen: 1. mit zunehmender Ausscheidungsgeschwindigkeit des Niederschlages vergrößert sich auch schnell die Dispersität, 2. bei hochdispersen kristallinischen Niederschlägen nimmt mit zunehmendem Dispersitätsgrade die Tendenz zur Flockenbildung zu. Die letztere Erscheinung wollen wir als „Ausflockung" bezeichnen (G. Malfitano, l. c.).

Beim Erhalten des dispersen NaCl in Wasser und Alkohol durch Abkühlung wird die Niederschlagsbildung dank dem schnellen Uebergange von der Temperatur, wo die Löslichkeit der grobdispersen Kristalle L_1 ist, zur Temperatur, wo die Löslichkeit (L_2) geringer ist, beschleunigt; die Niederschlagsmenge, welche bei der niedrigsten Temperatur in Form von grobdispersen Kristallen sich ausscheiden könnte, wäre $L_1 - L_2$, wenn Δt die Abkühlungszeit (resp. die Ausscheidungszeit) bezeichnet, so wird $W = \frac{L_1 - L_2}{\Delta t}$ die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung[3]) sein und je größer dieselbe ist, um so größer die Dispersität des Niederschlages, wie die Versuche uns gezeigt haben.

---

[1]) Beim Eingießen einer alkoholischen Lösung in Aether (s. oben) erhält man suspensoides NaCl (P. P. von Weimarn und A. L. Stein), vgl. „Grundzüge" 119—120.

[2]) Ibidem 119—120 und Koll.-Zeitschr. 3, 89—91 (1908).

[3]) Hierbei lasse ich wissentlich die Zunahme der Löslichkeit infolge der Zunahme des Dispersitätsgrades außer acht (vgl. weiter).

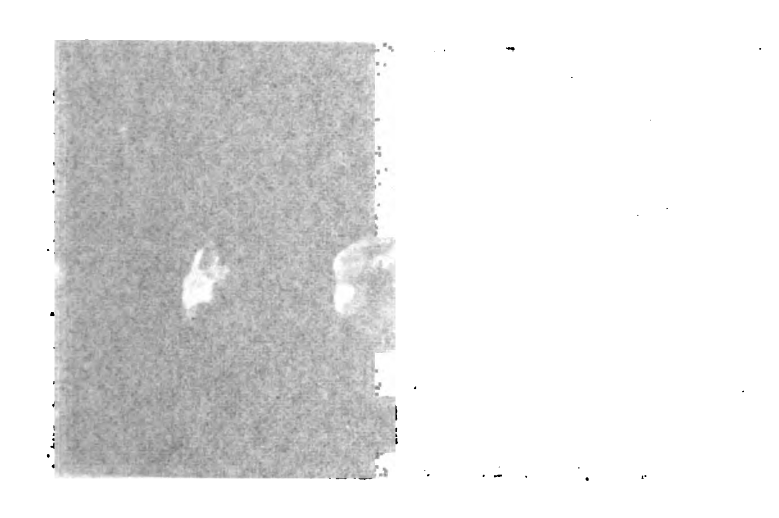
Bei der Herstellung des dispersen NaCl-Niederschlages mit Hilfe von Propylalkohol erfolgt eine schnelle Ausscheidung des Niederschlages infolge der Wasserentziehung durch den Alkohol aus der gesättigten wässerigen Lösung (welche auch etwas Alkohol enthält); wird nicht genügend Alkohol genommen, um alles Wasser zu entziehen (erster und zweiter Versuch), so erhält man zwei Flüssigkeitsschichten und den Niederschlag, ist aber Alkohol genügend vorhanden (dritter Versuch), so erhält man nur eine flüssige Schicht und den Niederschlag[1]). Die Entziehung des Wassers durch den Alkohol erfolgt aus den Tröpfchen einer wässerigen Lösung, welche im Propylalkohol (genauer in einer Wasserlösung in Propylalkohol) emulgiert sind; es ist verständlich, daß die Niederschlagsbildung um so schneller erfolgt, je kleiner die Tröpfchen[2]) sind und je mehr Alkohol und weniger der gesättigten wässerigen NaCl-Lösung genommen wird. Bezeichnen wir mit P die Niederschlagsmenge, welche sich aus einem bestimmten Volumen der Mischung ausscheidet, mit Δ t die zu dieser Ausscheidung notwendige Zeit, so drückt

$$W = \frac{P}{\Delta t}$$

die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung aus, und je größer dieselbe ist, um so größer wird, wie die angeführten Versuche zeigen, die Dispersität des Niederschlages sein. Die Geschwindigkeit können wir im gegebenen Fall bis zum möglichen Maximum steigern, dadurch daß wir (bei energischem Durchschütteln des Alkohols) ein Tröpfchen einer NaCl-Lösung in ein großes Quantum Propylalkohol hineingeben, hierbei wird Δt praktisch unermeßlich klein, und dementsprechend erhält W einen so großen Wert, daß es für unsere Sinnesorgane unfaßlich groß erscheint. Für die typische kolloide Kondensation sind, wie man aus den Versuchen mit NaCl in Methyl-, Propyl-, Amylalkohol und Aether ersieht, noch bedeutendere Geschwindigkeiten der Niederschlagsbildung erforderlich, weil z. B. bei der Entstehung der NaCl-Gallerte das Chlornatrium fast „momentan" sich ausscheidet. Aus allem Angeführten geht klar hervor, daß man, um sich im Gebiet solcher sich schwer vorzustellenden Geschwindigkeiten zu orientieren, einen Faktor ausfindig machen muß, der uns die Möglichkeit geben würde, diese Geschwindigkeiten, natürlich relativ genommen,

[1]) Aehnliche Erscheinungen der Schichtenbildung zeichnen sich durch große Allgemeinheit aus und liegen der allgemeinen Herstellungsmethode der Emulsoide zu Grunde, cf. „Grundzüge" 106—107, 109.

[2]) Koll.-Zeitschr. 2, 230—231 (1908).



[illegible]

[illegible] Neue [illegible] Meth[illegible] [illegible] noch [illegible] Geschich[illegible] [illegible] z. B. [illegible]

[illegible]

TAFEL III

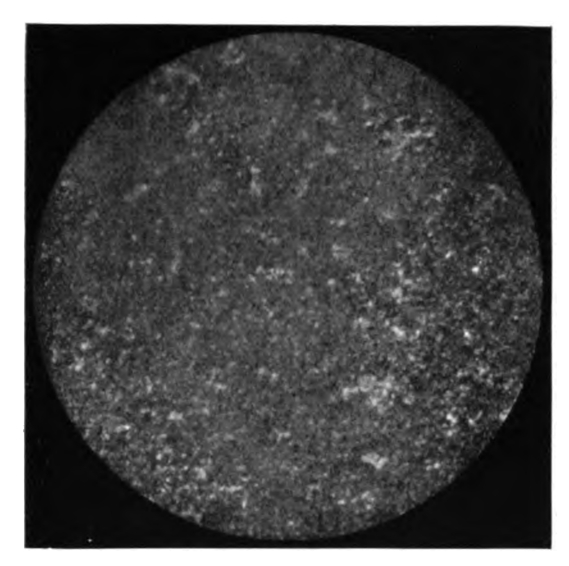


Fig. 8

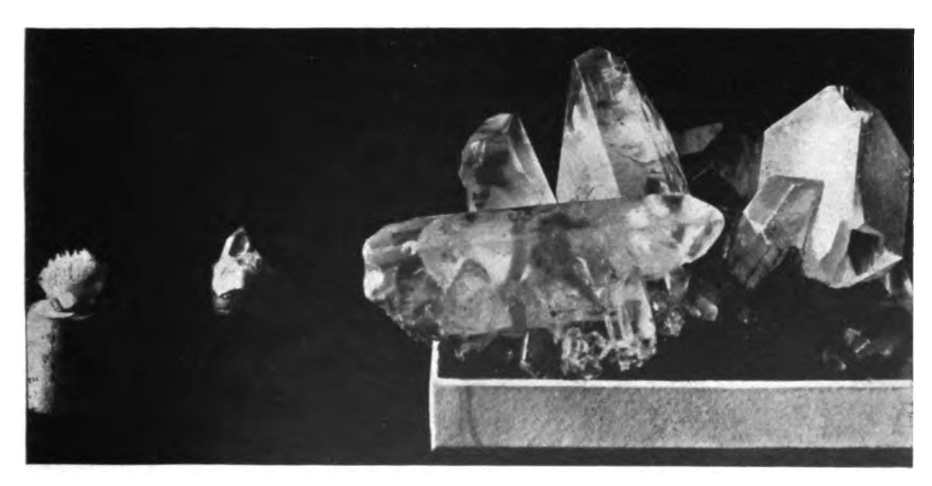


Fig. 9

Natürliche Bariumsulfatkristalle

ca. $^{1}/_{2}$ natürlicher Größe

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
DRESDEN und LEIPZIG

abzuschätzen. Dieser Faktor ist von mir schon im Jahre 1906 gefunden und „Niederschlagsformkoeffizient" genannt worden[1]); später[2]) wurde er bei der Verallgemeinerung auch auf die übersättigten Lösungen in „anfänglicher Uebersättigungsgrad" umbenannt; man kann diesen Faktor auch als „Dispersitätsgradkoeffizient des dispersen Systems" bezeichnen, weil mit dieser Bezeichnung noch nicht ausgedrückt ist, ob der Niederschlag schon ausgefallen ist oder nicht (z. B. die Bildung einer kolloiden Lösung). Den Dispersitätsgradkoeffizient wollen wir fernerhin durch die Formel

$$U = \frac{Q - L}{L} = \frac{P}{L} \qquad [1]$$

bezeichnen, worin Q — L die Menge des Stoffes ausdrückt, welche nach längerer oder kürzerer Zeit als grobdisperse Phase sich ausscheiden muß, L die Löslichkeit der grobdispersen Phase[3]). Weshalb ich es für zweckmäßig gehalten habe in die Formel die obigen Werte zu bringen und nicht andere, wird sich aus den weiteren Ausführungen ergeben. Aus den experimentellen Daten werden wir sofort sehen, auf welche Weise U die relativen Geschwindigkeiten der Ausscheidung der dispersen Phase abzuschätzen gestattet. Führen wir die Reaktion zur Herstellung z. B. von $BaSO_4$ [$Ba(CNS)_2 + CoSO_4 = BaSO_4 + Co(CNS)_2$] in Wasser und in 50 Proz. Alkohol (in beiden Dispersionsmitteln verläuft die Reaktion für unsere Sinnesorgane momentan), und nehmen wir an, daß in beiden Fällen die gleiche Substanzmenge sich ausscheidet, z. B. 0,5 g, so sehen wir, daß wir im Wasser einen weniger dispersen (mikrokristallinischen) Niederschlag erhalten, als im wässerigen Alkohol, in dem ein gallertartiger Niederschlag entsteht. Aus den schon angeführten Versuchen mit meßbaren Geschwindigkeiten (Abkühlung von wässerigen NaCl-Lösungen usw.) wissen wir, daß der Dispersitätsgrad um so größer ist, je schneller der Niederschlag sich ausscheidet; deshalb ist auch die Schlußfolgerung natürlich, daß die Ausscheidungsgeschwindigkeit von $BaSO_4$ in wässerigem Alkohol größer ist als in Wasser. Zugleich wissen wir auch, daß

[1]) Vgl. meine Abhandlungen in den bis jetzt erschienenen Bänden der Koll.-Zeitschr. und Kolloidchemischen Beihefte.

[2]) Vgl. Siegfried Burgstaller, Berlin: „Formales und Genetisches über die Bildung fester Lösungen bei der Dissoziation von Oxyden". Abhandl. d. deutsch. naturwiss.-mediz. Vereines für Böhmen „Lotos" in Prag 3, 244—251 (Prag 1912). (Bemerk. b. d. Korrektur.)

[3]) Vgl. „Grundzüge".

die Löslichkeit des grobdispersen $BaSO_4$ bedeutend geringer ist im wässerigen Alkohol als im Wasser. Hieraus habe ich gefolgert, daß die Geschwindigkeit der Bildung der dispersen Phase bei sonst annähernd gleichen Bedingungen um so größer ist, je kleiner L. Die Tatsache der Zunahme der Dispersität mit abnehmender Löslichkeit bei sonst gleichen Bedingungen ist von mir an Hunderten von Beispielen konstatiert[1]). Der Versuch hat weiter gezeigt, daß, wenn man bei fast konstantem L die Konzentration der reagierenden Lösungen vergrößert [z. B. bei Führung der Reaktion in Wasser: $Ba(CNS)_2 + MnSO_4 = BaSO_4 + Mn(CNS)_2$], der Dispersitätsgrad der dispersen Phase wächst, woraus ich folgerte, daß die Geschwindigkeit ihrer Entstehung mit P zunimmt bei sonst gleichen Bedingungen, obgleich die Niederschlagsbildung bei äußerst verschiedenen Konzentrationen uns gleich „momentan" erscheint. Ferner hat der Versuch gezeigt, daß nur bei $\frac{P}{L}$ nahen Werten (für einen und denselben Körper in verschiedenen Dispersionsmitteln oder für verschiedene Körper in einem oder verschiedenen Dispersionsmitteln) man mehr oder weniger nahe Resultate im Sinne des Dispersitätsgrades erhält. Wenn z. B. bei $P = 1$ g und $L = 10^{-4}$ g deutliche Mikrokristalle irgend eines Körpers entstehen, so muß man für denselben Körper bei $L = 10^{-5}$ die Bildung von ähnlichen Mikrokristallen bei $P = 0{,}1$ g erwarten (natürlich nach längerem Zeitintervall), dann wird $\frac{P}{L}$ in beiden Fällen gleich (scheinbare Ausnahmen siehe weiter).

Die molekularkinetische Analyse des Kondensationsprozesses[2]) führt zu demselben Ergebnis, nämlich, daß die Geschwindigkeit der Entstehung der dispersen Phase in direkter Abhängigkeit vom Wert U sich befindet. Auf Grund dieses Zusammenhanges zwischen der Entstehungsgeschwindigkeit der dispersen Phase und U werden wir zur Analyse des Kondensationsprozesses uns nur des Ausdrucks für U bedienen, weil die absoluten Geschwindigkeitswerte nicht berechnet und von uns nicht unterschieden werden können. Deshalb erscheint auch die Frage nach dem Vorteil bei der Anwendung des Koeffizienten U durchaus berechtigt. In diesem Koeffizient sind die Bedingungen

[1]) Vgl. z. B. die Tabelle in Koll.-Zeitschr. 4, 35, 133 (1909) und „Grundzüge" 119–120 (1911).

[2]) Vgl. z. B. „Grundzüge" 38—46 (1911) oder Koll.-Zeitschr. 6, 210–213 (1910).

für die Entstehung der dispersen Systeme gedrängt ausgedrückt. Der für U angegebene Ausdruck ist im Vergleich zu den tatsächlichen Beziehungen bedeutend verkürzt, denn nicht nur P und L beeinflussen die Kondensation. Ohne auf die Details[1]) näher einzugehen, will ich das Beispiel der Abkühlung einer alkoholischen NaCl-Lösung in flüssiger Luft analysieren. In diesem Beispiel spielt eine hervorragende Rolle[2]) die schnelle Viskositätszunahme des Dispersionsmittels (Alkohol), das sich in Glas umwandelt. Es ist verständlich, daß bei einer derartigen Viskosität eine Vereinigung von hochdispersen Teilchen zu größeren fast vollständig gehemmt ist. Wenn die in ihrer Wirkung auf die Kondensation dem Wert $\frac{P}{L}$ äquivalenten Viskositätswerte durch eine Reihe von Versuchen festgestellt wären, so müßten wir, indem wir diese Viskositätswerte mit Z bezeichnen, den Dispersitätsgradkoeffizient also ausdrücken:

$$U = \frac{P}{L} \cdot Z \qquad [2]$$

Die Substanz, die als Niederschlag bei durchaus wahrnehmbarem L ausfällt, kann sich doch in sehr hochdisperser Form ausscheiden, wenn die Substanz in der Lösung ein sehr großes Molekulargewicht besitzt (die Kompliziertheit der Zusammensetzung, Assoziation, Polymerisation, Solvatation usw.), weil die großen Moleküle sich langsam in der Flüssigkeit bewegen und bei Konzentrationsvergrößerung sich zu kleineren Gruppen verbinden, welche praktisch unfähig sind, die innere Reibung des Lösungsmittels zu überwinden und sich, nach Auspressung des letzteren, mit einander zu grobdispersen Teilchen — zu Kristallen zu vereinigen. Die vektoriale Kohäsion der Moleküle solcher hochmolekularen Körper ist unbedeutend, weil der Hauptteil der Energie auf die komplizierte innere Struktur verwandt worden ist; bei einer unbedeutenden Kohäsion kann man aber auch die Bildung eines dichten und stabilen kristallinischen Raumgitters schwer annehmen, vielmehr die Entstehung eines weichen und schwachen kristallinischen Gitters (einem Schwamm ähnlich) erwarten, welches mit dem Lösungsmittel durchtränkt und stark deformiert ist. Die das Gitter zusammensetzenden Teilchen sind aber ebenso vektorial, wie die Teilchen, welche das Gitter der gewöhnlichen Kristalle ausmachen und die Kräfte, die die Teilchen bei einander zusammen-

[1]) Koll.-Zeitschr. 3, 286 (1908); 4, 138 Fußnote 74 (1909).
[2]) Auch die Solvatation.

halten, sind in beiden Fällen vektorialer Natur. Hierin liegen, meiner Meinung nach, die Gründe für die Entstehung von Gallerten und Gläsern von löslichen hochmolekularen Substanzen[1]).

Wenn wir den Einfluß der Assoziation oder des großen Molekulargewichts auf den Dispersitätsgrad des Niederschlages bestimmen wollten, so müßten wir die Werte dieses Faktors bestimmen, welche äquivalent den Werten des Faktors $\frac{P}{L}$ sind; bezeichnen wir diese Werte mit K, so erhalten wir für den Dispersitätsgradkoeffizient folgende Formel:

$$U = \frac{P}{L} \cdot Z \cdot K \qquad [3]$$

In Wirklichkeit ist der Ausdruck für U noch komplizierter [vgl. Koll.-Zeitschr. 3, 286 (1908)], aber ich will hier nicht näher darauf eingehen. Nicht selten überwiegt die Bedeutung von einem oder zwei Faktoren der Formel 3 dermaßen, daß man den Einfluß der anderen vernachlässigen kann, und dann kann der Ausdruck für U also vereinfacht werden:

1. $U = \frac{P}{L}$

2. $U = \frac{P}{L} \cdot Z$

3. $U = Z \cdot K$ usw.

Die erste Formel findet eine Anwendung bei Kondensationen in Mitteln, deren Viskosität sich wenig voneinander unterscheidet, und unter der Bedingung, daß die Viskosität sich wenig mit der Konzentration verändert; die zweite Formel betrifft alle Fälle der Herstellung von dispersen Niederschlägen der Zusammensetzung nach einfacher und mit zunehmender Konzentration wenig assoziierender Substanzen; die dritte Formel bezieht sich auf die Erscheinungen des Gelatinierens hochmolekularer Körper. Genau genommen muß man bei einem vollständigen Studium des Konzentrationseinflusses auf den Dispersitätsgrad von Niederschlägen verschiedener Substanzen die Veränderungen aller drei Faktoren — $\frac{P}{L}$, Z und K — im Auge haben.

Zum Schluß dieses Abschnitts will ich besonders bemerken, daß der Dispersitätsgradkoeffizient von mir zu dem Zweck eingeführt worden ist, um die Kondensationsresultate in verschiedenen Dispersionsmitteln und verschiedener

[1]) Koll.-Zeitschr. 7. 241 (1910) und 9, 25 (1911). Wo. Pauli, Koll.-Zeitschrift 7, 241 (1910).

Substanzen bei Kondensationsgeschwindigkeiten vergleichen zu können, die sich unseren Wahrnehmungen entziehen. Da der fast „momentanen" Entstehung der dispersen Phase stets längere oder kürzere Zeit andauernde Veränderungen ihrer Dispersität folgen, so müssen wir uns jetzt mit den Gründen der Veränderung des Dispersitätsgrades von Niederschlägen mit der Zeit bekannt machen.

II. Veränderungen der dispersen Niederschläge mit der Zeit.

Aus durchaus verständlichen Gründen ist es bis jetzt nicht gelungen, die Entstehung von Kristallkeimen zu beobachten, das Wachstum der Kristalle dagegen ist quantitativ genügend erforscht worden. Erst dann wird es möglich, die Entstehung der Kristallkeime zu verfolgen, sobald wir in der Lage sein werden, die Moleküle wahrzunehmen, denn das in bestimmte physikalisch-chemische Bedingungen gebrachte Molekül selbst stellt schon einen tatsächlichen Kristallkeim dar[1]). Bei konstanter Temperatur und Druck werden bei einer gewissen Konzentration[2]) solche Bedingungen[3]) an einer oder mehreren Stellen der Lösung geschaffen, bei denen die den Molekülen der gelösten Substanz eigenen vektorialen Kräfte den desorientierenden Einfluß der Moleküle des Lösungsmittels überwinden und die zusammenstoßenden Moleküle der gelösten Substanz zu mehr oder weniger regelrecht orientierten dispersen Teilchen vereinigen, welche dann infolge Wachsens deutliche Kristalle ergeben[4]). Bevor noch solche zum weiteren Wachsen fähige disperse Teilchen auftreten, können natürlich auch kleinere Teilchen entstehen, welche unter dem Einfluß von desorientierenden Kräften des Lösungsmittels in einzelne Moleküle zerfallen. Ein derartiger Kampf zwischen den orientierenden Kräften der gelösten Moleküle und den desorientierenden Kräften der Moleküle des Lösungsmittels kann sehr lange dauern; schließlich müssen aber die gelösten Moleküle den Sieg davontragen, und dann entsteht das zum weiteren Wachsen fähige disperse Teilchen (für unsere Sinnesorgane erfolgt oft diese Entstehung „momentan"). In einfacheren

---

[1]) Das erste Stadium des Keimzustandes des Kristalls.

[2]) Diese Konzentration wird, abgesehen von der Löslichkeit der Substanz, noch durch eine ganze Reihe von im System herrschenden Gründen bestimmt, von welchen die „Inhomogenität aller Arten" eine besondere Rolle spielen.

[3]) Die „Inhomogenität" des Systems veranlaßt diese Bedingungen.

[4]) Vgl. meine Abh. „Zur Systematik des Aggregatzustandes der Materie" in d. Kolloidchem. Beih.

Fällen[1]) wird die Wachstumsgeschwindigkeit eines derartigen Teilchens durch die Formel

$$V = \frac{D}{\delta} O \cdot (Q^1 - l) \qquad [4]$$

ausgedrückt, worin D den Diffusionskoeffizient, δ die Dicke der adhärierenden Schicht, O die Oberfläche des Teilchens, l die Löslichkeit des Teilchens, Q^1 die Konzentration der Lösung, in der das Wachsen des Teilchens erfolgt, bezeichnet. Während des Wachstumsprozesses des Teilchens wird l allmählich kleiner bis zur praktisch konstanten Größe L, was praktisch dann erfolgt, wenn das Teilchen schon die mittleren mikroskopischen Dimensionen erreicht. Sobald die Konzentration der Lösung Q^1 gleich L wird, so hört das Wachsen des Teilchens auf. Auf diese Weise verringert sich die Wachstumsgeschwindigkeit im Laufe der Zeit bis auf 0; deshalb wird weiterhin von einer mittleren Wachstumsgeschwindigkeit bei der einen oder anderen anfänglichen Konzentration der Lösung die Rede sein. Aus dessen Formel (4) geht hervor, daß das Wachsen der dispersen Teilchen einer beliebigen Substanz äußerst langsam verlaufen kann bei genügend kleinem $Q^1 - l$. Auf Grund dessen konnte es scheinen, als ob für einen jeden Körper, sogar für einen leicht löslichen, eine längere Dauer von hochdispersen Systemen möglich wäre, sobald $Q^1 - l$ genügend klein ist; aber in Wirklichkeit verhält es sich infolge der Uebersättigung und einer im Vergleich zu den grobdispersen Teilchen größeren Löslichkeit der hochdispersen Teilchen anders.

Zeitweilig wollen wir die Veränderlichkeit der Löslichkeit mit der Dispersität außer acht lassen und annehmen, daß dieselbe konstant und gleich L ist, dann haben wir für die Analyse des Kondensationsprozesses folgende Formeln:

$$U = \frac{Q - L}{L}; \quad V = \frac{D}{\delta} \cdot O\ (Q^1 - L)\ ^{2)}$$

Zur Klärung der Frage wollen wir die Kristallisationserscheinungen von NaCl und $BaSO_4$ aus wässerigen Lösungen verfolgen. Der Einfachheit wegen wollen wir die Lößlichkeit von NaCl in Wasser auf 40 g in 100 ccm und die von $BaSO_4$ auf $2 . 10^{-4}$ g in 100 ccm abrunden. Wenn wir nun auf die eine oder andere Art übersättigte Lösungen beider Substanzen herstellen, so sehen wir, daß es möglich

[1]) Ueber komplizierte Fälle vgl. die Arbeiten von R. Marc, Zeitschr. f. phys. Chem. 1910 ff.

[2]) Q und Q^1 sind ungleich, nämlich $Q^1 < Q$, da die Konzentration Q infolge der Bildung der Kristallisationszentren bis Q^1 herabgeht.

ist[1]), von NaCl Lösungen mit einer absoluten Uebersättigung (Q — L) bis zu 8 g ohne eine „momentane" Entstehung von Kristallisationszentren zu bereiten, während bei $BaSO_4$ [z. B. bei der Reaktion $Ba(CNS)_2 + MnSO_4 = BaSO_4 + Mn(CNS)_2$] die absolute Uebersättigung von 0,03 g nur Bruchteile einer Sekunde dauert. Beim $BaSO_4$ tritt bei einer derartig minimalen absoluten Uebersättigung wie 0,002 g eine deutliche Opaleszenz nach ca. 3 Stunden auf, eine NaCl-Lösung ist bei gleicher absoluter Uebersättigung fast grenzenlos stabil.

Da für die Geschwindigkeit des Diffusionswachstums von schon entstandenen Zentren die absolute Uebersättigung von Wichtigkeit ist, so werden bei spontaner Aufhebung der Uebersättigung der NaCl-Lösungen die Kristallisationszentren durch Diffusion bedeutend schneller wachsen als bei $BaSO_4$, sogar in dem Fall, wo die relative Uebersättigung $\left(\frac{Q-L}{L}\right)$ für diesen Körper $\left(\frac{0{,}002}{2 \cdot 10^{-4}} = 10\right)$ ist[2]).
Auf Grund dieses kann man behaupten:

1. Für gut lösliche Substanzen kann man, wenn nur die Diffusion nicht erschwert ist, keine stabilen hochdispersen Systeme im Gebiet der geringen relativen Uebersättigungen erhalten, weil die spontane Entstehung von Kristallisationszentren bei verhältnismäßig hohen Werten der absoluten Uebersättigungen beginnt; das letztere bedingt aber das schnelle Diffusionswachstum der im ersten Moment hochdispersen Kristallisationszentren.

2. Für wenig lösliche Substanzen kann man hochdisperse Systeme im Gebiet der verhältnismäßig geringen relativen Uebersättigungen erhalten, weil die spontane Entstehung von Kristallisationszentren bei sehr niedrigen absoluten Uebersättigungen beginnt; das letztere bedingt aber ein sehr langsames Diffusionswachstum der hochdispersen Kristallisationszentren.

Es ist leicht zu verstehen, daß wenn für $BaSO_4$ bei geringen relativen Uebersättigungen (bis 4) das Wachstum der Zentren einige zehn Stunden dauert, für Körper von verschwindend geringer Löslichkeit das Wachstum der Zentren bei relativen sogar 100 gleichen Uebersättigungen sich Jahrhunderte hinziehen kann. Wichtig ist es,

[1]) G. Jaffé, Zeitschr. f. phys. Chem. 43, 565—594 (1903).

[2]) Vgl. „Grundzüge d. Dispersoidchem. 50—51.

zu bemerken, daß im allgemeinen[1]) bei gleichen relativen Uebersättigungen die Lösung eines leicht löslichen Körpers weniger stabil ist, als die eines wenig löslichen, was durch die unverhältnismäßig große absolute Uebersättigung im ersten Fall hervorgerufen wird; der letztere Umstand aber setzt, wie es vom molekularkinetischen Standpunkt aus leicht zu begreifen ist, sehr stark die Stabilität des Systems herab, weil die Entstehung von Kristallisationszentren nach Maßgabe der Zunahme der absoluten Anzahl von Molekülen an Wahrscheinlichkeit gewinnen muß, welche sich in der Lösung im Vergleich zu der gewöhnlichen Sättigungskonzentration in größerer Menge befinden. Aus dieser Deduktion, der ein reiches Versuchsmaterial entspricht, ist für uns von Wichtigkeit die Schlußfolgerung, daß bei gleichen relativen Uebersättigungen die Anzahl der Kristallisationszentren bei einem leicht löslichen Körper größer ist, als bei einem wenig löslichen. Leider ist es äußerst schwierig (wenn nicht ganz unmöglich) eine genaue quantitative wechselseitige Beziehung zwischen der Anzahl der Zentren in beiden Fällen festzustellen, weil wir bei Körpern in der Art von $BaSO_4$ einige Minuten hindurch eine 8—10 mal übersättigte Lösung haben können, was bei Substanzen, deren Löslichkeit einige zehn Gramm beträgt, vollständig undenkbar ist. Aus der Tatsache, daß man bei gleichen relativen Uebersättigungen von Körpern geringer (jedoch verschiedener) Löslichkeit Niederschläge erhält, welche hinsichtlich der Dispersität sich nicht besonders voneinander unterscheiden, kann man annehmen, daß die Zahl der Zentren bei gleichen relativen Uebersättigungen bis zu einem gewissen Grade proportional der Löslichkeit der Substanz ist.

Aus allem Angeführten geht hervor, daß für wenig lösliche Substanzen bei spontaner Kristallisation ein unmittelbar an das Gebiet der stabil-übersättigten Lösungen grenzendes Gebiet existiert mit verhältnismäßig kleinen Werten $U = \frac{Q - L}{L}$, in dem die hochdispersen Systeme verhältnismäßig lange dauern dank der Wachstumslangsamkeit der dispersen Teilchen oder dank den geringen Werten $Q^1 - L$; bei leichtlöslichen Substanzen ist aber die Existenz von hochdispersen Teilchen in diesem Gebiet von äußerst kurzer Dauer. Es gibt für wenig lösliche Körper noch ein zweites Gebiet, nämlich das der sehr großen

[1]) Als Ausnahmen bis zu einem gewissen Grade erscheinen die Fälle der Uebersättigung, welche durch die Existenz von mehreren Hydratformen, olymorphie u. a. hervorgerufen werden.



Werte $U = \frac{Q - L}{L}$, in dem der hochdisperse Zustand bedeutend stabiler ist, als in dem eben erwähnten; diese Stabilität im zweiten Gebiet wird aber durch ganz andere Gründe bedingt. Bei der Verwirklichung der „momentanen" Entstehungsreaktionen von schwer löslichen Körpern, wie z. B. von $BaSO_4$ durch die Reaktion

$$Ba(CNS)_2 + MnSO_4 = BaSO_4 + Mn(CNS)_2$$

können wir die Entstehung im Innern der Lösung von einigen zehn Gramm einer Substanz veranlassen, welche sich nur eine unermeßlich kurze Zeit hindurch in molekularer Zerteilung befindet und sich darauf „momentan" zu zahllosen feinsten dispersen Teilchen vereinigt, hierbei bleibt in der Lösung so wenig von molekular-gelöster Substanz, daß dieselbe durchaus nicht genügt für eine irgendwie wahrnehmbare Verringerung des Dispersitätsgrades des im ersten Moment entstandenen Niederschlages. Da die Löslichkeit eines hochdispersen Niederschlages größer ist als die eines grobdispersen, so verändern sich im Laufe der Zeit die Niederschläge, welche im Gebiet der Lösungen bei durch 10.000 meßbaren Werten von $U = \frac{Q - L}{L}$ erhalten werden, ebenso wie im Gebiet von kleinem U. Zwei Gründe verlangsamen den Prozeß der Dispersitätsverringerung: Der erste Grund ist dem Wesen nach der nämliche, wie auch im Gebiet der kleinen U-Werte. Bezeichnen wir bei einer leicht- und schwerlöslichen Substanz mit l_1 und l_2 die Löslichkeiten in hochdispersem Zustande, mit L_1 und L_2 die Löslichkeiten in grobdispersem Zustande, so muß der Bedeutung des Einflusses der Zerkleinerung auf die Dispersität entsprechend zwischen den angeführten Größen eine wechselseitige Beziehung existieren, welche sich bis zu einem gewissen Grade

$$\frac{l_1}{L_1} = \frac{l_2}{L_2}$$

nähert. Aus diesem Verhältnis folgt, daß, wenn die Löslichkeit $L_2 = 10^{-4}$, so $l_2 = 2.10^{-4}$ (ein ähnliches Verhältnis ist von G. Hulett experimentell für $BaSO_4$ festgestellt), und wenn $L_1 = 1$, so $l_1 = 2$ g.

Die Umkristallisationsgeschwindigkeit wird, wenn man den Diffusionskoeffizient, die Oberflächen u. a. als annähernd annimmt, durch die Ausdrücke bestimmt:

$$l_1 - L_1 = 1$$
$$l_2 - L_2 = 10^{-4}$$

hieraus ersieht man, daß es für einen leichtlöslichen Körper nicht möglich ist, wenn die Diffusion nicht erschwert ist, hochdisperse Systeme von irgend welcher Dauer auch bei

möglichst großen U-Werten zu erhalten. Es muß gleich bemerkt werden, daß für leichtlösliche Körper sogar U = 1000 faktisch undenkbar ist, denn, wenn man die Löslichkeit nicht verringert, müßten für einen Körper L = 10 g in 100 ccm Lösung 10000 g Substanz sich bilden und ausscheiden; für minimal lösliche Körper kann U = Millionen sein.

Der zweite und sehr wichtige Grund liegt in der sehr starken Verunreinigung der hochdispersen Niederschläge bei ihrer äußerst schnellen Entstehung bei großen U-Werten[1]). Bei leichtlöslichen Körpern spielt dieser Grund eine verhältnismäßig geringe Rolle, wenn er nur nicht die Diffussionsgeschwindigkeit beeinflußt, weil die Beimengungen (die Rede ist von leichtlöslichen) leicht ausgewaschen werden; bei wenig löslichen Körpern ist aber der Grund von Bedeutung. Indem die fremden Moleküle in die wenig löslichen dispersen Teilchen eindringen, stören sie erstens die Regelmäßigkeit der Orientierung der Moleküle, zweitens verringern sie die „aktive" Oberflächengröße, d. h. bei gleicher Teilchengröße besteht die Oberfläche des verunreinigten Teilchens nicht mehr ausschließlich aus Molekülen der reinen Substanz. Beide Einflüsse der Verunreinigung verlangsamen die Umkristallisation, weil es klar ist, daß die bis zur verunreinigten Oberfläche vorgedrungenen Moleküle länger einen passenden Ort suchen müssen, um sich anzuklammern, als an einer vollkommen reinen Oberfläche. Durch die Verunreinigung wird die Umkristallisation so verzögert, daß z. B. die im Gebiet der großen U-Werte erhaltenen $BaSO_4$-Niederschläge die hohe Dispersität länger als ein Jahr beibehalten, die reinen hochdispersen Niederschläge kristallisieren sich dagegen um. Wenn man sogar gallertartiges NaCl (aus Amylalkohol) der Einwirkung von Feuchtigkeit aussetzt, so kristallisiert dasselbe sehr langsam um und ergibt (wenn man wenig Wasser nimmt) die allerunregelmäßigsten Kristallbildungen. Durch Aenderung des Wasserquantums erhält man eine ganze Reihe von Uebergangsstufen vom „amorphen" Zustande durch mißgestaltete Kristallbildungen bis zu regulären holoedrischen Kristallen. Es gibt also für wenig lösliche Körper zwei Gebiete einer anhaltenden Existenz hochdisperser Systeme: Das erste Gebiet bei kleinen U-Werten, das zweite bei großen; im zweiten Gebiet dauern die dispersen Systeme länger, weil außer dem geringen Wert der absoluten Uebersättigung bei der

[1]) Vgl. „Grundzüge" 97–98.

Umkristallisation auch noch die Verunreinigung der dispersen Teilchen einen hemmenden Einfluß hat.[2]) Zwischen diesen beiden Gebieten befindet sich ein Gebiet von weniger dispersen Systemen, weil die absolute Uebersättigung bei ihrem Wachstum größer und der Einfluß der Verunreinigung bei der Umkristallisation nicht so groß ist. Die drei bezeichneten Gebiete haben wir bei der Kristallisation eines beliebigen Körpers von beliebiger Löslichkeit; aber abhängig von der letzteren sind diese Gebiete von verschiedener Ausdehnung hinsichtlich der absoluten Konzentration und hinsichtlich der Existenzdauer des hochdispersen Zustandes. Bei leichtlöslichen Körpern ist von längster Dauer hinsichtlich der absoluten Konzentration das mittlere Gebiet, weil man bei einer Ausscheidung von einigen zehn Gramm große Kristalle erhält; das erste und dritte Gebiet sind von kurzer Dauer. Bei Körpern von minimaler Löslichkeit fließen alle drei Gebiete zusammen, denn in den beiden ersten Gebieten ist die absolute Uebersättigung, auf deren Kosten die dispersen Kristallisationszentren wachsen könnten, so gering, daß man das Wachsen erst im Laufe von vielen Jahren wahrnimmt; im letzten Gebiet geht die Veränderung der Dispersität noch langsamer, weil der hemmende Einfluß der Verunreinigung hinzukommt. In bezug auf die absolute Konzentration sind bei sehr wenig löslichen Körpern die beiden ersten Gebiete sehr eng und umfassen zusammen eine Konzentration von einigen Bruchteilen eines Milligramms, dafür kann aber das dritte Gebiet eine Konzentration von einigen zehn Gramm haben.

Als ein bemerkenswertes Beispiel der letzteren Kategorie von Körpern erscheint $CuCl_2$ in Benzol, in dem die Löslichkeit desselben fast 0 ist. Leitet man zur Darstellung von $CuCl_2$ in Benzol die Reaktion zwischen oleinsaurem Kupfer und HCl ein, so erhält man bei allen analytischen Konzentrationen, sowohl bei ganz geringen als auch äußerst großen gallertartige $CuCl_2$-Flocken, welche aus im günstigsten Fall an der mikroskopischen Sehgrenze liegenden Teilchen bestehen. (P. P. von Weimarn u. J. B. Kahan.) Der Unterschied zwischen den beiden angeführten Fällen eines leichtlöslichen und eines minim löslichen Körpers liegt nur in der quantitativen Richtung der Kristallisationserscheinung und durchaus nicht in der quali-

[2]) Außerdem muß man in Gedächtnis halten, daß das Verhältnis der Zahl der dispersen Teilchen zum gelösten Teile bei großen U-Werten unvergleichbar größer als bei kleinen U-Werten ist.

tativen: wenn wir in der Lage wären einen ganzen See einer $CuCl_2$-Lösung von verschwindend geringer Konzentration herzustellen und ihn Jahrhunderte hindurch zu beobachten, so würden wir auf dem Grunde große $CuCl_2$-Kristalle finden. Zur Erläuterung will ich kurz die Dispersitätsgradänderungen eines $BaSO_4$-Niederschlages bei fortschreitender Zunahme des Wertes

$$U = \frac{Q - L}{L} \cdot K \cdot Z$$

in der Reaktion $Ba(CNS)_2 + MnSO_4 = BaSO_4 + Mn(CNS)_2$ untersuchen. Vorher möchte ich aber auf die Gründe hinweisen, welche mich bewogen haben in den Dispersitätsgradkoeffizienten nicht die variable Größe der Löslichkeit (l) einzuführen. Erstens ist die Größe l unbekannt und ihre Bestimmung experimentell entweder mit großen Schwierigkeiten verknüpft (vgl. die Arbeit von G. Hulett) oder für sehr hochdisperse Teilchen überhaupt unmöglich; die Größe L dagegen ist in der Mehrzahl der Fälle bekannt oder kann in vielen Fällen durch die elektrische Leitfähigkeit der Lösung bestimmt werden. Zweitens können, da die Zunahme der Löslichkeit mit dem Dispersitätsgrad annähernd proportional zu der Löslichkeit der Substanz in grobdisperser Form erfolgen muß, d. h. da annähernd die wechselseitige Beziehung $l = kL$ beobachtet wird, worin k größer als 1 ist, keine besonderen Vorteile durch die Einführung von l statt L in die Formel entstehen. Drittens endlich erreicht das disperse System einen Gleichgewichtszustand bei $Q - L = 0$ und nicht bei $Q - l = 0$. Man hat überhaupt keinen Grund L durch l zu ersetzen, weil für die Analyse von anhaltenden Aenderungen des Dispersitätsgrades durch das Diffusionswachstum der „momentan" entstandenen dispersen Kristallisationszentren wir die Formel besitzen:

$$V = \frac{D}{\delta} \cdot 0(Q^1 - l)$$

Kehren wir zu der Untersuchung des Einflusses der Zunahme von U auf den Dispersitätsgrad von $BaSO_4$ zurück, so muß bemerkt werden, daß mit zunehmender Konzentration der reagierenden $MnSO_4$- und $Ba(CNS)_2$-Lösungen sowohl die Viskosität derselben als auch der Assoziationsgrad (das Tyndallphänomen bei großen Konzentrationen) zunimmt; diesen Einfluß aber durch Zahlen auszudrücken, ist augenblicklich noch schwierig, deshalb habe ich mich auf die Anwendung des vereinfachten Ausdrucks:

$$U = \frac{Q - L}{L}$$

beschränkt; nimmt man der Einfachheit wegen $L = 2.10^{-4}$ an, so erhalten wir für die drei erwähnten Gebiete folgende Ausdehnungen in den relativen und absoluten Konzentrationen:

	relative Konzentration		absolute Konzentration	
das Gebiet der übersättigten Lösungen.	von $U = 0$	bis $U = 5$	von 0	bis 0,001
das erste Gebiet der Niederschläge.	von $U = 5$	bis $U = 25$	von 0,001	bis 0,005
das zweite Gebiet der Niederschläge.	von $U = 25$	bis $U = 20000$	von 0,005	bis 4 g
das dritte Gebiet der Niederschläge.	von $U = 20000$	bis $U =$ ca. 204300	von 4 g	bis 40,86 g

Aus dieser Tabelle sieht man, daß das erste Gebiet[1]) der feindispersen Niederschläge (welche die ziemlich große Dispersität dank dem langsamen Wachsen der dispersen Teilchen von einigen Stunden bis zu einigen Minuten beibehalten) eine absolute Konzentration von nur 0,004 g umfaßt; das Gebiet der fast „momentan" entstehenden grobdispersen Niederschläge umfaßt ca. 3 g; dagegen das dritte Gebiet der „momentan" entstehenden hochdispersen Niederschläge umfaßt um 37 g herum. Aus diesen Daten ersieht man sofort, daß, wenn wir künstlich die Löslichkeit von $BaSO_4$ 10^5 mal verringern, die beiden ersten Gebiete der dispersen Systeme zu solchen minimalen absoluten Konzentrationen sich verschieben, welche jenseits unserer gewöhnlichen analytischen Konzentrationsgrenze liegen; die absolute Konzentration der beiden ersten Gebiete wird sich nämlich zwischen 1.10^{-8} und 4.10^{-5} g befinden. Wenn bei $BaSO_4$ in Wasser die hochdispersen Teilchen durch Diffusion z. B. im Laufe einer Stunde bis zu deutlichen holoedrischen Kristallen heranwachsen, so werden bei einer 10^5 mal verringerten Löslichkeit von $BaSO_4$ zu demselben Zweck mehr als 10 Jahre erforderlich sein. Das dritte Gebiet aber wird sich bei einer Löslichkeitsverringerung in der absoluten Konzentration etwas ausdehnen und in der relativen wächst es ungeheuer an, weil U bis 2.10^{10} vergrößert werden kann. Der Versuch zeigt in der Tat, daß bei der $BaSO_4$-Entstehung in starkem wässerigem Alkohol man bei allen erreichbaren Konzentrationen hochdisperse Niederschläge erhält, welche sogar nach 3 Jahren nicht nur keine wahrnehmbaren Kristalle ergeben, sondern auch sehr wenig in dieser Zeit ihre Dis-

[1]) Das erste Gebiet beginnt wahrscheinlich schon früher, aber im Hinblick auf die geringe Konzentration der sich ausscheidenden dispersen Phase gelingt es nicht, den Beginn wahrzunehmen.

persität verändern. Man hat nicht den geringsten Grund daran zu zweifeln, daß, wenn wir nur freier über Zeit und Volumen der Lösungen verfügen könnten, auch bei fast vollkommen unlöslichen Körpern der Grundsatz Geltung haben würde: mit zunehmendem U-Wert vergrößert sich auch der Dispersitätsgrad der erhaltenen Systeme — oder besser gesagt: mit steigendem U-Wert entstehen Systeme mit zunehmendem Vorrat an freier Oberflächenenergie[1]). Die letztere Formulierung hat für die kristallinischen dispersen Niederschläge aus folgendem Grunde ihre Vorzüge: bei schneller Kristallentstehung wachsen die letzteren in den Richtungen der größten Wachstumsgeschwindigkeiten und im Resultat erhalten wir Kristallskelette und Nadeln; diese Bildungen sind bei mit den holoedrischen Kristallen (welche bei langsamer Kristallentstehung erhalten werden) gleicher spezifischer Oberfläche doch weniger stabil, weil sie über einen größeren Vorrat an freier Oberflächenenergie verfügen. Wollen wir den eben ausgesprochenen Satz an einem Beispiel — $BaSO_4$ in Wasser — erläutern. Verändern wir progressiv U und begnügen uns mit kurzfristigen (z. B. ¼—½ Stunde) Beobachtungen der dispersen $BaSO_4$-Systeme, so nehmen wir mit voller Deutlichkeit das Vorhandensein eines Minimums der Dispersität wahr, weil die Kristallisationszentren im ersten Gebiet der Niederschläge langsam wachsen[2]). Bei anhaltenden Beobachtungen wird dieses Minimum weniger deutlich. Wenn wir schließlich den Versuch so führen, daß wir bei geringen Konzentrationen bedeutend größere Mengen der reagierenden Lösungen (man läßt den Staub sich absetzen) als bei großen Konzentrationen nehmen (um überzeugt zu sein, daß die kleinen Kristalle nicht aus Mangel an Substanz in der Lösung bei geringen Konzentrationen und nicht durch den Einfluß des Staubes auf die Kristallisationszentren entstanden sind) und das

---

[1]) Ich muß noch einmal ausdrücklich hervorheben, daß dieser Satz für das Endstadium des Kristallisationsprozesses gilt, d. h. wenn die Beobachtungen über den Dispersitätsgrad der Niederschläge nach der oft außerordentlich langen Zeit gemacht werden, welche der vollständigen Beendigung des Kristallisationsprozesses entspricht. Bei kleineren Zeitintervallen wird das Minimum in den Dispersitätsgraden der Niederschläge mit geringerer Deutlichkeit hervortreten.

[2]) *Wichtig ist es zu bemerken, daß auf die Zahl der Zentren im ersten Gebiet der Niederschläge der Staub einen großen Einfluß ausübt, er vergrößert nämlich die Zahl derselben; im zweiten und dritten Gebiet spielt dieser Einfluß fast keine Rolle. Die Zunahme der Kristallisationszentren erhöht die Dispersität des Niederschlages.*

Ende des Wachstums der Kristalle bei geringen Konzentrationen abwarten, so wird es kein Minimum geben. Für $BaSO_4$ ist mir das durch 6 Monate währende Beobachtungen gelungen festzustellen (vgl. meine Mikrogramme in d. Koll.-Zeitschr.). Aus dieser Spanne Zeit geht hervor, daß, um das Fehlen des Minimums beim $BaSO_4$ mit 10^5 mal verringerter Löslichkeit festzustellen, ein Zeitraum erforderlich wäre, der das Menschenalter um einige Generationen bei weitem übertreffen würde.

Vielen mag es paradox erscheinen, daß man aus einer verdünnten $BaSO_4$-Lösung einen größeren Kristall erhalten kann, als aus einer konzentrierteren. Das wird einem aber aus dem folgenden sofort klar: nehmen wir einige hundert Liter einer solchen übersättigten $BaSO_4$-Lösung, in der im Laufe der Zeit nur ein Kristallisationszentrum entsteht, oder führen wir künstlich in dieselbe einen Kristallkeim ein, so wird dieses Zentrum sehr langsam wachsen, die ganze gelöste im Ueberfluß befindliche Substanz augenscheinlich (wenn kein zweites Zentrum auftritt) sich an demselben ablagern und einen mit unbewaffnetem Auge sichtbaren Kristall ergeben.

Es muß hinzugefügt werden, daß während des langsamen Wachsens der Kristallisationszentren im ersten Gebiet der Niederschläge auch die Niederschläge in den beiden anderen Gebieten sich verändern, sie verringern nämlich ihren Dispersitätsgrad. Diese Verringerung des Dispersitätsgrades ist aber in diesem Gebiet bedeutend geringer, als im ersten aus Gründen, welche einem durch das $BaSO_4$-Beispiel erklärlich werden. Die Vergrößerung des Volumens der reagierenden Lösungen hat nur im ersten Gebiet der Niederschläge einen Einfluß auf die Kristallgröße und einen um so größeren bei solchen schwachen übersättigten Lösungen, in denen die Aufhebung der Uebersättigung durch wenig zahlreiche Zentren sich sehr lange hinzieht bei einer verschwindend kleinen absoluten Substanzmenge in der Lösung. Im zweiten Gebiet der Niederschläge, wo die Uebersättigung „momentan“ aufgehoben wird, erhält man mikro-disperse Niederschläge (für $BaSO_4$); die Volumenvergrößerung beeinflußt nicht in sichtbarer Weise die Kristallgröße. Im dritten Gebiet kann ebenfalls kein Einfluß des Volumens auf den Dispersitätsgrad wahrgenommen werden. Das zweite Gebiet der $BaSO_4$-Niederschläge verändert verhältnismäßig in äußerst geringem Grade seine Dispersität, weil der Niederschlag aus mikroskopischen Körnern besteht, deren Löslichkeit sich sehr wenig von der Löslichkeit der großen $BaSO_4$-Kristalle unterscheidet. Das dritte Gebiet verändert langsamer seine Dispersität, als die Niederschläge des

ersten Gebiets, weil infolge der Verunreinigung der dispersen Teilchen die Umkristallisation gehemmt wird. Wenn wir die $BaSO_4$-Niederschläge aller Gebiete bei einer konstanten Temperatur im Laufe einer längeren Zeit sich umkristallisieren lassen würden, so würden natürlich alle in einen grobdispersen kristallinischen Zustand übergehen; aber auch für diese grobkristallinischen Niederschläge würde der oben angeführte Satz in folgender Fassung Geltung haben: Die gröberen Kristalle befinden sich in Lösungen, deren Konzentration gering war[1]).

Ich glaube, daß die angeführten Beispiele genügen sowohl zur Erklärung der Verschiebung der drei Gebiete der dispersen Niederschläge hinsichtlich der „absoluten" und „relativen" Konzentrationen, als auch zum Verständnis der Dauer des Verringerungsprozesses des Dispersitätsgrades mit der Zeit. Für den Kolloidforscher ist es wichtig, daß die beiden ersten Gebiete der Niederschläge in die Gebiete von so geringen „absoluten" Konzentrationen sich verschieben, welche weit hinter den allerkleinsten erreichbaren Konzentrationen liegen. Dann werden wir in allen den Versuchen zugänglichen Gebieten hochdisperse Niederschläge haben, welche ihre Dispersität nicht in möglichen Beobachtungsräumen bis zu deutlichen Mikrokristallen verringern, außer wenn man künstliche Mittel anwendet.

Hieraus folgt, daß ein im Sinne von Graham „typisches Kolloid" eine beliebige Substanz darstellt, welche aus einem dieselbe so minimal lösenden Lösungsmittel niedergeschlagen ist, daß der Forscher nicht die Möglichkeit hat, abzuwarten, bis die hochdispersen Kriställchen eine Größe erreicht haben, welche ihre Kristallform zu erkennen gestattet; die Substanz ist um so „mehr kolloid", je ungünstiger die Lösungsbedingungen sind, weil dadurch schon die „absolute" Konzentration minimer wird, bei der man die Entstehung von deutlichen dispersen Kristallen erwarten kann. Als „typisches Kolloid" in diesem Sinne erscheint $CuCl_2$ in trockenem Benzol, im Wasser dagegen stellt es ein „typisches Kristalloid" dar.

III. Die Entstehung von Kolloidlösungen und der Grund ihrer Stabilität.

Oben war die Rede von dem Einfluß des U-Wertes auf den Dispersitätsgrad des Systems, ohne uns dafür zu interessieren,

---

[1]) Vgl. die vorhergehenden Anmerkungen.

ob hierbei eine kolloide Lösung entsteht oder nicht; wir haben nur festgestellt, daß man bei einem beliebigen in möglichst ungünstige Lösungsbedingungen gebrachten Körper bei allen beim Versuch möglichen U-Werten hochdisperse Systeme erhält[1]. Jetzt wollen wir der Frage, wann man kolloide Lösungen erhält, näher treten. Vorher möchte ich aber noch einmal[2] die Aufmerksamkeit darauf lenken, daß es ganz unmöglich ist, in einem „vollkommen indifferenten" Lösungsmittel eine irgendwie stabile kolloide Lösung bei einer irgendwie bedeutenden Konzentration zu erhalten, stets ist aber eine solche von äußerst geringer Konzentration möglich. Am verständlichsten wird dieser Grundsatz vom molekularkinetischen Stand-

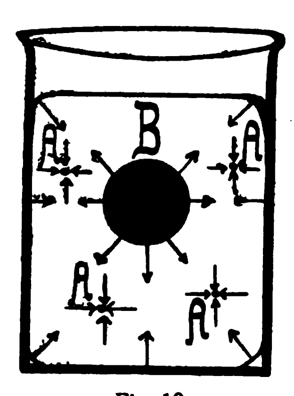


Fig. 10
A, A, A, A — die äußerst hochdispersen Teilchen.
B — das grobdisperse Teilchen.

punkt aus. Nehmen wir ein „vollkommen indifferentes" Lösungsmittel, und führen wir in dasselbe äußerst hochdisperse Teilchen eines unlöslichen Körpers ein, so verrichten wir damit eine Arbeit gegen den normalen Druck des Lösungsmittels (s. Fig. 10 A, A, A, A), und diese wird um so größer sein, je größer die Zahl der Teilchen

[1] Notwendig ist es natürlich, daß bei allen U-Größen die Löslichkeit verschwindend klein bleibt; sehr häufig kommt es vor, daß bei Reaktionen in großen Konzentrationen die Löslichkeit stark zunimmt, dann kann man augenscheinlich U nicht groß annehmen. Aehnliche Beispiele werden in den Mitteilungen aus meinem Laboratorium veröffentlicht (P. P. von Weimarn und A. L. Stein); vgl. das Schlußwort dieser Abhandlung. Ebenso wichtig ist es, daß bei großen Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit nicht gehemmt wird.

[2] Vgl. den ersten Teil dieser Abhandlung in den Kolloidchem. Beih. 1, 412–416 (1910) und Grundzüge d. Dispersoidchem. 90—93, 120—121.

und je kleiner dieselben sind. Das letztere wird uns verständlich, wenn wir uns ins Gedächtnis zurückrufen, daß auf die grobdispersen Teilchen der normale Druck überhaupt keine Wirkung ausübt, weil ihre Oberfläche gleichsam die Rolle von Wandungen im Innern eines Gefässes spielt, von welchen der normale Druck seine Richtung (s. Fig. 10 B) ins Innere der Flüssigkeit einschlägt. Ein System, daß aus einer derartigen indifferenten Flüssigkeit mit eingeführten hochdispersen indifferenten Teilchen besteht, wird über einen größeren Vorrat an freier Energie verfügen, als in einer reinen Flüssigkeit, und diese Energie wird um so größer sein, je höher die Dispersität der eingeführten Teilchen, je größer ihre Anzahl und je indifferenter die Flüssigkeit. Sobald in einem solchen System keine die Verringerung der Dispersität der Teilchen hemmenden Faktoren obwalten, so wird dasselbe bestrebt sein, die Dispersität der eingeführten Teilchen auf irgend eine Art und Weise zu verringern, was im gegebenen Fall durch die „Koagulation" oder „Ausflockung" erfolgt. Aber wie stark das Streben nach einer Verringerung der Dispersität auch sein mag, so muß doch bei äußerst geringen Konzentrationen eine durchaus wahrnehmbare Spanne Zeit zum Zweck des Zusammentreffens der von einander weit entfernten Teilchen verstreichen[1]). Unabhängig von dieser theoretischen Erklärung ist der angeführte Grundsatz eine unmittelbare Folge des ganzen experimentellen Materials der derzeitigen Kolloidchemie.

Die bemerkenswerten Untersuchungen von A. Lottermoser[2]) zusammen mit den Arbeiten in derselben Richtung von anderen Gelehrten sprechen deutlich dafür, daß nur die in Bezug auf die kolloiden Teilchen chemisch aktiven Ionen (welche in nicht so großer Konzentration hinzugefügt werden, daß dadurch die Löslichkeit stark vergrößert wird) diese Teilchen peptisieren, d. h. die Stabilität der Kolloidlösungen vergrößern. Man kann mit Bestimmtheit behaupten, daß gerade die zu den dispersen Teilchen indifferenten Ionen besonders aktiv zum Lösungsmittel (Wasser) sind; sie schließen die Moleküle des Wassers an sich, machen das Lösungsmittel in bezug auf die dispersen Teilchen indifferenter und vergrößern außerdem den normalen

---

[1]) Wie bekannt, hat The Svedberg für die Methode der elektrischen Dispersion den Grundsatz aufgestellt, daß im vollständig passiven Mittel eine kolloide Lösung „nicht existenzfähig" ist [Koll.-Zeitschr. 2, 149 (1907)]; ich glaube, daß der Satz so lauten müßte, wie oben von mir formuliert wurde.

[2]) Vgl. Koll.-Zeitschr. 4, 128 ff. (1909). Hier ist auch auf die Abhandlungen von A. Lottermoser hingewiesen.



Druck des Lösungsmittels. Das ist einer von den Gründen des koagulierenden Einflusses der Ionen.

In einer der nächstfolgenden Abhandlungen[1]) (P. P. von Weimarn und J. B. Kahan) werden einige Beispiele für den hier aufgestellten Grundsatz des indifferenten Dispersionsmittels und der Stabilität der Kolloidlösungen angeführt; bemerken will ich noch, daß dieser Grundsatz auf so verschiedene Dispersionsmittel wie z. B. Benzol und Wasser anwendbar ist.

Damit die Kolloidlösung bei verhältnismäßig bedeutenden Konzentrationen stabil ist, ist ohne Frage erforderlich, daß der indifferente Zustand des Dispersionsmittels durch Mittel vermindert wird, welche nicht wahrnehmbar die lösende Fähigkeit des Dispersionsmittels erhöhen. Vielleicht habe ich im ersten Teil dieser Abhandlung[2]) diese Mittel zu verschleiert und allgemein formuliert[3]); solche Mittel sind sehr mannigfaltig, und ich will jetzt auf einige derselben hinweisen: 1. Das Einführen von molekulargelösten Stoffen in ein Dispersionsmittel bis zur Entstehung einer kolloiden Lösung; in diesem Fall verbinden sich die dispersen Teilchen sehr häufig infolge der Kapillar- oder Adsorptionskräfte mit den Molekülen der eingeführten Substanz und halten sich auf Kosten derselben (kolloider Parasitismus) länger im Dispersionsmittel, weil dasselbe zu den Molekülen der eingeführten Substanz nicht indifferent ist. 2. Das Einführen von solchen Substanzen, welche langsame chemische Umwandlungen der dispersen Teilchen in leichtlösliche Verbindungen hervorrufen, wobei die Menge der entstehenden Verbindungen nicht so bedeutend sein darf, daß die Löslichkeit der dispersen Teilchen merklich zunimmt. 3. Das Einführen von solchen Stoffen, um deren Besitz das Lösungsmittel und die dispersen Teilchen ringen würden; die Konzentration der eingeführten Substanzen muß gering sein, um nicht merklich die Löslichkeit der dispersen Teilchen zu verändern, und damit nicht bald der Sieg der einen Seite zufällt. Als Beispiel für die Anwendung des ersten Mittels dient die „Schutzwirkung" der hochmolekularen Körper (C. Paal und dessen Schüler); Beispiele für das zweite Mittel sind die Peptisationsfälle unter dem Einfluß der

[1]) Siehe das Schlußwort dieser Abhandlung.

[2]) Kolloidchem. Beih. 1, 396—422 (1910).

[3]) Dieser Ansicht ist z. B. Wo. Ostwald, Grundriß, 2. Aufl. (Dresden 1911), 111—112, Fußnote 3. Aus Anlaß dieser Bemerkung muß ich darauf hinweisen, daß ich die mechanische, elektrische und d. ähnliche Methoden vom molekularkinetischen Standpunkt aus noch nicht im Druck besprochen habe; meine Theorien betrafen bis jetzt nur die physiko-chemischen Methoden.

Ionen (A. Lottermoser u. a). Für das dritte Mittel kann das System Benzol + die disperse Phase $CuCl_2$ als Beispiel dienen (P. P. von Weimarn und J. B. Kahan); der Zusatz eines geringen Wasserquantums erhöht in sehr bedeutender Weise die Stabilität der kolloiden Lösungen infolge des Kampfes zwischen dem Benzol und $CuCl_2$ um das Wasser; setzt man Wasser in genügender Menge zur Bildung von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ hinzu, so entstehen sehr instabile kolloide Lösungen dieses Körpers ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$)[1]. Das Aufzählen aller möglichen Verschiedenartigkeiten der angeführten Mittel zur Erhöhung der Stabilität würde zu viel Zeit beanspruchen und ein ganzes Werk anfüllen, deshalb paßt es nicht in den Rahmen dieser Abhandlung.

Es muß in bezug auf alle Mittel zur Erhöhung der Stabilität kolloider Lösungen noch folgendes bemerkt werden: Die Erniedrigung der Löslichkeit der kolloiden Phase infolge des Zusatzes einer die Stabilität der kolloiden Lösung erhöhenden Substanz darf nicht die stabilisierende Wirkung des Zusatzes kompensieren oder übertreffen; die Vergrößerung der Löslichkeit der kolloiden Phase infolge des Zusatzes einer stabilisierenden Substanz darf keine irgendwie schnelle Umkristallisation und Auflösung der dispersen Teilchen hervorrufen. Diese Bedingungen sind experimentell leicht zu erfüllen, man braucht nur in dem einen oder anderen Sinne die Konzentration des Zusatzes zu verändern.

Schließt man die „Schutzwirkung" der hochmolekularen Stoffe, welche gewöhnlich auch in großen Konzentrationen die Löslichkeit der dispersen Phase fast garnicht verändern, aus, so kann man folgenden idealen Grundsatz für die Erhöhung der Stabilität kolloider Lösungen aufstellen: die stabilisierende Substanz, welche fast gar nicht die minime Löslichkeit der kolloiden Phase verändert, muß das Dispersionsmittel nur dank dem Umstande weniger indifferent machen, daß in demselben sehr langsam aufhörende molekulare Störungen hervorgerufen werden. Das Beispiel des Systems $CuCl_2 + C_6H_6$, von dem früher die Rede war, nähert sich diesem idealen Grundsatz. Wenn keine stabilisierenden Faktoren vorhanden sind, so erhält man eine merkliche Zeit hindurch dauernde kolloide Lösungen von minim löslichen Körpern bei gewöhnlich geringeren als

[1]) Bei großen Wassermengen geht das System aus einem suspensoiden in ein emulsoides über und die Stabilität wird von neuem erhöht (P. P. von Weimarn und J. B. Kahan).



$\frac{1}{100000}$ der normalen Konzentrationen; in diesen Fällen ist U sehr groß und wir befinden uns im dritten Gebiet der Niederschläge, weil die beiden ersten Gebiete für wirklich verschwindend lösliche Körper hinter den Grenzen unserer Beobachtungsmittel liegen. Bei merklich löslichen Körpern (wie $BaSO_4$ in Wasser) kann man kolloide Lösungen im ersten Gebiet der Niederschläge erhalten (vgl. meine früheren Abhandlungen); die Stabilität dieser Lösungen übersteigt, wenn in denselben eine merkliche Menge von dispersen Teilchen enthalten ist, selten einige Stunden, bei sehr geringer Konzentration der dispersen Teilchen sind die Lösungen dagegen stabil, es ist aber fast unmöglich sie zu beobachten, weil es äußerst schwierig ist, die Teilchen infolge ihrer *undichten* Verteilung im Dispersionsmittel wahrzunehmen.

Aus allem Gesagten ergibt sich die auf den ersten Blick paradox erscheinende Schlußfolgerung: *Für ein „typisches*[1]*) Kolloid, welches bei allen möglichen experimentell erreichbaren U-Werten nicht einmal in Form von feinsten deutlichen Mikrokristallen erhalten werden kann, ist es unmöglich, eine kolloide Lösung von bedeutender Konzentration herzustellen, wenn im Dispersionsmittel nur keine stabilisierenden Prozesse stattfinden.*

IV. Ausflockung.

Wie bekannt, sammeln sich bei der Koagulation die dispersen Teilchen zu Flocken von verschiedener Konsistenz; diese Flockenbildung nennt man „Ausflockung“ (G. *Malfitano* l. c.). Diesen Prozeß kann man durchaus nicht als charakteristisch für die Teilchen von kolloider Dispersität bezeichnen, weil wir schon aus dem auf den ersten Seiten dieser Abhandlung angeführten NaCl-Beispiel deutlich gesehen haben, daß die Flockenbildung auch den kleinen Mikrokristallen eigen ist. Ebenso wenig kann man die „Ausflockung“ als eine Aeußerung von Kristallisationskräften ansprechen, weil die Ansammlung von Teilchen zu Flocken nicht durch dieselben hervorgerufen wird. Nur dann, wenn die Teilchen sich dem Wirkungskreise der Moleküle nähern, ist ein Einfluß von Kristallisationskräften möglich, und tatsächlich äußert sich auch ein solcher, welcher sich in einer Umformung der Teilchen zu größeren, zuweilen (in den Fällen, wo

---

[1]) In einem anderen Dispersionsmittel kann dieses Kolloid natürlich ein „typisches Kristalloid“ sein.

die Löslichkeit nicht fast = 0) zu holoedrischen Kristallen offenbart (P. P. von Weimarn, M. Traube-Mengarini und A. Scala, J. Amann). Es muß noch bemerkt werden, daß die Umformung der kolloiden Teilchen zu deutlichen Kristallen nur dann verhältnismäßig schnell erfolgt, wenn die Teilchen wenig verunreinigt sind und das Lösungsmittel diese Umformung begünstigt (merkliche Löslichkeit).

Schlußwort.

Mit dieser Arbeit schließt die Publikation aller theoretischen und experimentellen Daten, welche in den Rahmen der Fortsetzung der mit dem § 29 abgebrochenen Abhandlung „Zur Lehre von den Zuständen der Materie" gehören[1]). Wie bekannt, wurde diese Abhandlung im Januar 1908[2]) zu drucken begonnen, und erst jetzt wird der Druck zu Ende geführt. Als Grund für diese Verzögerung erscheint (abgesehen von einer Reihe von Zufälligkeiten rein persönlichen Charakters, welche alle meine ursprünglichen Pläne und Berechnungen umstießen) die Notwendigkeit in den Jahren 1908—1910 das Laboratorium der physikalischen Chemie am Berginstitut einzurichten und die Vorlesungen über physikalische Chemie, welche früher vollständig fehlten, einzuführen. Die letztere Arbeit ist von mir jetzt zu Ende geführt worden, und ich hoffe, daß die ferneren Veröffentlichungen von neuen Untersuchungen auf dem Gebiete der Dispersoidchemie, welche von mir und von meinen Schülern im speziell dazu eingerichteten Laboratorium angestellt worden sind, einen systematischen und geregelten Charakter haben werden[3]).

Zum Schluß möchte ich der besseren Uebersicht wegen die Arbeiten anführen, welche als Fortsetzungen der Abhandlung „Zur Lehre von den Zuständen der Materie" dienen:

1) Vgl. meine Schlußbemerkung zu § 29 in Koll.-Zeitschr. 5, 221 (1909).

2) Der erste Teil des Manuskripts wurde 1907 der Redaktion zugestellt, der Druck desselben aber durch die Uebersetzung verzögert.

3) Dank der Einwilligung des Herausgebers vorliegender Zeitschrift werden diese Abhandlungen (welche hauptsächlich eine genaue experimentelle Bearbeitung der in meinen früheren Arbeiten nur kurz mitgeteilten oder angedeuteten Daten enthalten) periodisch in den „Kolloidchem. Beiheften" unter dem Titel „Dispersoidchemische Mitteilungen aus dem Laboratorium der physikalischen Chemie des Berginstituts der Kaiserin Katharina II., St. Petersburg" erscheinen [vgl. ebenfalls Grundzüge der Dispersoidchemie 119–121 (1911)].

Kolloidchemische Beihefte.

1. Uebersättigung und Unterkühlung als grundlegende Ursachen des dispersen Zustandes der Materie. **1**, 331 (1910).
2. Die Theorie der Herstellung und der Stabilität kolloider Lösungen, I. **1**, 396 (1910) — II. **4**, 101 (1912).
3. Zur Systematik des Aggregatzustandes der Materie. **4**, 65 (1912).

Kolloid-Zeitschrift.

4. Ueber einige Oberflächeneigenschaften disperser kristallinischer Stoffe und über die Beziehung dieser Eigenschaften zu dem Dispersitätsgrad. **6**, 32 (1910).
5. Zur Geschichte meiner Vektorialitätstheorie der Materie. **7**, 256 (1910)[2].
6. Theorie der Uebergangserscheinungen zwischen Kolloiden und wahren Lösungen. **8**, 24 (1911).

12./25. September 1911.

[2]) Vgl. ebenfalls P. P. von Weimarn, „Grundzüge der Dispersoidchemie" (Dresden 1911, Verlag von Theodor Steinkopff).

Erklärung zu den Tafeln.

Die soeben beschriebenen Versuche mit Propylalkohol und einer gesättigten wässerigen Lösung von NaCl sind dennoch weniger lehrreich[1]), als die, welche mir zu meinen Demonstrationen während der Vorlesungen über Kolloidchemie in der Kaiserlichen St. Petersburger Universität dienen.

Diese Vorlesungsdemonstrationen werden in der vorliegenden Abhandlung durch die Tafeln I, II und III illustriert; der Inhalt derselben wird vollkommen verständlich durch folgende kurze Erläuterungen:

Auf Tafel I zeigt Fig. 1 zwei Kristalldrusen von NaCl, welche sich in der Natur bei sehr langsamer Bildung der festen Phase aus großen Lösungsmengen gebildet haben; die fünf ersten Kristalle der Fig. 2 auf Tafel I haben sich gleichfalls in der Natur gebildet (sogen. „angeschossenes Salz"), die übrigen drei wurden bei der Kristallisation wässeriger Lösungen von NaCl unter den gewöhnlichen Bedingungen im Laboratorium erhalten. Alle Kristalle der Tafel I sind in ca. $^1/_2$ natürlicher Größe abgebildet.

[1]) Außerdem erfordert ihre Ausführung eine bedeutende Fertigkeit in der schnellen Herstellung mikroskopischer Präparate, da der Propylalkohol sich rasch verflüchtigt und sich die Löslichkeit des Niederschlages vergrößert, wodurch sich seine Körner rascher umkristallisieren.

Fig. 3. Zu 15 ccm einer gesättigten wässerigen Lösung von Na Cl wurden 20 ccm Methylalkohol zugefügt; 15 Minuten nach der Mischung beider Flüssigkeiten wurde der Niederschlag auf einen Objektträger übergeführt, mit einem Deckglas bedeckt und photographiert.

Wie aus dem Mikrogramm ersichtlich, besteht der Niederschlag aus Würfeln (Objektiv 4 b, Okular 18, Vergrößerung ca. 300 mal).

Die Niederschläge von Na Cl in den Tafeln II und III sind auf folgende Weise erhalten worden:

Fig. 4. Zu 40 ccm Propylalkohol wurden 4 ccm einer gesättigten Lösung von Na Cl in Methylalkohol zugesetzt; nach 30 Minuten wurde der Niederschlag unter denselben Bedingungen photographiert wie im vorhergehenden Fall.

Der Niederschlag besteht aus Würfeln (sehr wenigen) und Würfel-Oktoedern; die Kanten des Oktoeders sind nicht vollständig regelrecht ausgebildet[1]). Infolge von Lichtreflexen sind die Würfel-Oktoeder auf Fig. 4 nicht reliefartig herausgekommen.

Fig. 5. 4 ccm einer gesättigten Lösung von Na Cl in Methylalkohol wurden in ein Gemisch von 30 ccm Propylalkohol und 10 ccm Aether eingegossen. Nach 1 Stunde 20 Minuten wurde nach Absitzenlassen der Niederschlag photographiert (die Herstellung des Präparates und die Vergrößerung waren dieselben, wie bei Fig. 3 und 4). Der Niederschlag zeigt Wachstumsform[2]).

Fig. 6. 4 ccm einer gesättigten Lösung von Na Cl in Methylalkohol wurden in ein Gemisch von 20 ccm Propylalkohol und 20 ccm Aether gegossen. Nach 3 Stunden 30 Minuten hatte sich die Flüssigkeit noch nicht vollkommen geklärt, doch hatte sich ein bedeutender Teil des Niederschlages auf dem Boden des Probierglases angesammelt. Dieser Niederschlag wurde denn auch photographiert, jedoch bei einer sechsmal stärkeren Vergrößerung, als die Niederschläge von Fig. 3—5 (Objektiv 3 mm, Okular 18, Vergrößerung 1800 mal), da bei einer 300 maligen Vergrößerung der Niederschlag „amorph“, feinkörnig, erscheint.

Wie aus Fig. 6 ersichtlich, stellen die größeren Körner Kristallskelette dar.

Fig. 7. In eine Mischung aus 30 ccm Aether und 10 ccm Propylalkohol wurden 4 ccm einer gesättigten Na Cl-Lösung in Methylalkohol gegossen. Man erhält eine milchig trübe Flüssigkeit, welche sich in 24 Stunden nicht vollständig aufhellt, jedoch einen voluminösen Niederschlag von feinkörniger, „amorpher“ Struktur bildet.

Fig. 8. In 40 ccm Aether wurden 4 ccm einer gesättigten Lösung von Na Cl in Methylalkohol gegossen. Die Flüssigkeit ist stark opaleszierend mit der für dispersoide Systeme charakteristischen rotbraunen Färbung bei durchfallendem Licht. Nach 24 Stunden erhält man einen ganz geringfügigen Niederschlag (die Mikrophotographie ist in Fig. 8[3]) gegeben), die Flüssigkeit bleibt im übrigen unverändert.

---

[1]) Die kristallographische Untersuchung dieses Niederschlages wird im Berg-Institut ausgeführt werden.

[2]) Die Oberfläche der Wachstumsform ist bei gleichem Volumen größer als die der vollkantigen Kristalle.

[3]) Es ist nötig, zu bemerken, daß bei diesen Niederschlägen (Fig. 7 und Fig. 8) sich leicht sekundäre „Wabenstrukturen“ usw. bilden.

Wenn man eine geringere Menge als 4 ccm der gesättigten NaCl-Lösung in Methylalkohol in stark abgekühlten Aether (z. B. −80°) eingießt, so erhält man dispersoide Lösungen fast bis zum molekularen Dispersitätsgrade.

Man muß im Auge behalten, daß die Löslichkeit der festen Phase von NaCl in den angeführten Gemischen sich progressiv verringert, die Schnelligkeit ihrer Bildung dagegen wächst.

Die hier zu beobachtenden Beziehungen sind dem Wesen nach dieselben wie bei $BaSO_4$, welche bereits in meinen früheren Arbeiten beschrieben sind.

Als Ergänzung zu den Abbildungen der $BaSO_4$-Niederschläge bringe ich hier Abbildungen von natürlichen Kristallen von schwefelsaurem Barium (Fig. 9)

Es ist wichtig, zu bemerken, daß man nicht nur NaCl, sondern auch alle Salze der Alkalimetalle (Na, K, Li, Rb, Cs, NH_4) von den Typen: RCl, RBr, RJ, RCN, RCNS, R_2CO_3, R_2SO_4, RNO_3 auf dieselbe Weise in den verschiedenen Dispersitätsgraden erhalten kann (P. P. von Weimarn und A. L. Stein) und es besteht kein Zweifel an der Allgemeingültigkeit der angegebenen Methode (siehe meine früheren Arbeiten) für beliebige Körper,

Studien über Pflanzenkolloide.

II. Die Lösungsstabilität der Stärke.

Von Max Samec. (Eing. am 7. Okt. 1912)

(Aus der physikalisch-chemischen Abteilung der biologischen Versuchsanstalt in Wien.)

In einer Reihe systematischer Untersuchungen[1]) konnte der große Einfluß verfolgt werden, den die Gegenwart von Kristalloiden auf die Temperatur der Stärkequellung ausübt. Eine nennenswerte Veränderung der Quellungstemperatur der Stärke ließ sich im allgemeinen, die Alkalien ausgenommen, jedoch nur in jenen Kristalloidkonzentrationen wahrnehmen, bei denen bereits lyotrope Wirkungen derselben zu erwarten waren. In einzelnen Fällen fanden sich allerdings Andeutungen der Bildung von Adsorptionskomplexen vor. Wie aus verschiedenen gelegentlich von anderen Autoren gemachten Beobachtungen folgt, genügen dagegen viel niedrigere Konzentrationen von Elektrolyten, namentlich von Säuren und Basen, um eine Veränderung der Eigenschaften verschieden bereiteter Stärkelösungen herbeizuführen. Wir hatten schon seinerzeit betont, daß unsere damaligen Untersuchungen auf das relativ stabile Gebilde des natürlichen Stärkekornes gerichtet waren, während von anderen Autoren die Veränderungen des Stärkekleisters oder der Stärkelösungen studiert worden sind.

Es ist seit den grundlegenden Untersuchungen L. Maquenne's[2]) bekannt, daß das Stärkehydrosol (bereitet durch 15 Minuten langes Erhitzen des Kleisters auf 120°) eine zeitliche Veränderung erfährt, die schließlich zu einer Ausflockung des Kolloids führt. L. Maquenne nannte diesen früher bereits bei Dextrinen beobachteten Vorgang die Retrogradation der Stärke und stellte die Faktoren fest, die einen Einfluß auf den in Frage kommenden Prozeß ausüben können. Es zeigte sich, daß die Menge der retrogradierten Stärke mit abnehmender

[1]) M. Samec, Kolloidchem. Beihefte 3, 123 (1911).
[2]) L. Maquenne, Compt. rend. 137, 88 (1903).

Temperatur wächst, durch Zusatz von Säuren[1]) (2,5 bis $12{,}5 \cdot 10^{-3}$ n. HCl oder H_2SO_4) und sehr verdünnten Basen[2]) ($1 \cdot 10^{-3}$ n. KOH) ebenfalls gesteigert wird; höhere Laugenkonzentrationen verlangsamen die Retrogradation und halten sie schließlich ganz auf ($1 \cdot 10^{-1}$ n. KOH). Ferner nimmt die Rückbildung der Stärke unter sonst gleichen Umständen mit steigender Konzentration des Kleisters zu[3]). Das Koagulum erinnert in vieler Beziehung an das natürliche Stärkekorn „künstliche Stärke", so daß L. Maquenne die Entstehung des Stärkekorns in der Zelle eben durch die Retrogradation erklärt[4]). Es bestünde nach der von ihm im Vereine mit E. Roux[5]) entwickelten Theorie die natürliche Stärke aus einer Mischung verschiedener Amylosen, die einen verschiedenen, jedoch unveränderlichen Kondensationsgrad derselben Grundsubstanz vorstellen und in Wasser bei verschiedener Temperatur löslich sind. Die höheren Glieder bilden mit den niedrigeren eine Art eutektische Mischung und halten sie so eine Zeitlang auch bei Temperaturen in Lösung, bei denen die höheren Amylosen selbst unlöslich sind. Die Retrogradation würde demnach die Krystallisation des schwerer löslichen Anteiles vorstellen, die nach der Ansicht E. Roux's wohl von einer Polymerisation der gelösten Substanz begleitet ist. Durch Erhitzen mit Wasser bis auf 150—155° lassen sich auch die höchsten Glieder dieser Reihe in Lösung bringen, bilden hierbei jedoch nur „echte" Lösungen. Die Viskosität verdanken nach L. Maquenne und E. Roux die natürlichen Stärkekleister einer Beimengung namens Amylopektin. Die Grundlagen für die Annahme des letzteren als eines von der Grundsubstanz des Stärkekorns verschiedenen Stoffes (die schwächere Jodfarbe des natürlichen Kleisters im Vergleich zur Lösung der retrogradierten Stärke und der bei der Verzuckerung stets zurückbleibende Dextrinrest) wurden trotz der angeblichen Isolierung des Amylopektins durch Frau Z. Gatin-Gruzewska[6]) wiederholt angegriffen und namentlich von E. Fouard[7]) als durchaus nicht beweiskräftig hingestellt.

Nach L. Maquenne und E. Roux behindert das „Amylopektin" die Kristallisation der Amylosen durch seinen schleimigen Charakter,

[1]) L. Maquenne, Compt. rend. **137**, 797 (1903).
[2]) L. Maquenne, Compt. rend. **137**, 1266 (1903).
[3]) L. Maquenne, Compt. rend. **138**, 213 (1904).
[4]) Compt. rend. **138**, 375 (1904).
[5]) Ann. Phys. et Chim. 8. Serie, **9**, 179 (1906).
[6]) Z. Gatin-Gruzewska, Compt. rend. **146**, 540 (1908).
[7]) E. Fouard, L'état colloïdal de l'amidon et sa constitution physicochimique (Laval, Paris 1911), 24, 32.

so daß alle Eingriffe, die eine Verflüssigung des ersteren herbeiführen könnten, auch die Retrogradation begünstigen müßten. Dies gilt namentlich von Säuren und gewissen verflüssigenden Diastasen. Tatsächlich konnten J. Wolff und A. Fernbach[1]) in grünen Cerealien eine Substanz nachweisen, die eine Koagulation der Stärke herbeiführt. Später[2]) erkannten sie, daß für das Zustandekommen dieser Wirkung die Gegenwart zweier Enzyme — eines verflüssigenden und eines koagulierenden — nötig sei. Es konnte festgestellt werden, daß hierbei auch eine bedeutende Menge der niedriger kondensierten Amylosen ausfällt[3]). Nach E. Fouard[4]) ist es jedoch nicht ausgeschlossen, daß diese diastatische Koagulation gar nicht die Wirkung eines besonderen Enzyms vorstellt, sondern ein schwacher Ausdruck der Umkehrung der diastatischen Stärkeverzuckerung ist.

In weiterer Verfolgung der Bedingungen, unter denen sich der Stärkekleister verflüssigt, kamen J. Wolff und A. Fernbach[5]) zur Erkenntnis, daß durch eine weitgehende Entaschung des Stärkekornes mittels sehr verdünnter HCl, Waschen und darauffolgendes Austrocknen desselben die Stärkesubstanz allmählich den Charakter der löslichen Stärke annimmt. Ein solches Löslichwerden der durch Ausfrieren entaschten Stärke beim Austrocknen wurde in letzterer Zeit auch ohne vorheriges Entaschen[6]) von G. Malfitano und A. Moschkoff[7]) beobachtet und darauf eine neue Theorie von der Konstitution der Stärke begründet. J. Wolff und A. Fernbach benutzten dann für die Bereitung der Stärkelösungen verdünnte Säuren, Basen und Salzlösungen und fanden, daß eine mit sauren Medien bereitete Stärkelösung viel dünnflüssiger ist, als die mit Wasser, und daß Laugenzusatz die Viskosität (gemessen durch Ausfließenlassen aus einer Bürette) ganz bedeutend erhöht[8]). Von den Salzen zeigen nur diejenigen eine Wirkung auf die Viskosität der Stärkelösungen, die infolge Hydrolyse basisch oder sauer reagieren; unter diesen spielen, wie die Reaktionen der Stärkelösungen gegenüber Phenolphthalein und Methylorange und die Aschenanalysen zeigen,

1) Compt. rend. **137**, 718 (1903).

2) Compt. rend. **139**, 1217 (1904).

3) L. Maquenne, A. Fernbach und J. Wolff, Compt. rend. **138**, 49 (1904).

4) E. Fouard, l. c. 32.

5) Compt. rend. **140**, 1403 (1905).

6) Leider fehlen bei G. Malfitano und A. Moschkoff die Angaben des Aschengehaltes.

7) Compt. rend. **154**, 443 (1912).

8) Compt. rend. **140**, 1403 (1905); **143**, 363 und 380 (1906).

gerade die im natürlichen Stärkekorn vorkommenden primären und sekundären Phosphate eine besondere Rolle.

Die leichte Darstellung der löslichen Stärke durch weitgehendes Entaschen gab E. Fouard[1]) Anlaß zu seinen ausgedehnten Studien über die Stärke, bei denen zunächst der Vergleich derselben mit anorganischen Lyokolloiden der leitende Gedanke war. Er stellte unter anderen fest, daß eine Lösung der nach J. Wolff und A. Fernbach durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure entaschten Stärke, spontan gelatiniert[2]); hierbei wird die Trübung immer stärker, die Beweglichkeit nimmt ab und in 2—3 Wochen sondert eine ca. fünfprozentige Lösung eine weiße Masse ab, oberhalb welcher eine klare Flüssigkeit übrig bleibt; eine 7—10prozentige Lösung aber erstarrt als Ganzes zu einem Kleister. Die Geschwindigkeit dieser Gelatinierung ist in hohem Maße von der Reaktion des Mediums abhängig, insofern als der Prozeß in saurer Lösung sehr rasch verläuft, in alkalischer Lösung aber mit steigender OH-Ionen-Konzentration immer langsamer wird und schließlich ganz zum Stillstande kommt[3]). In gleicher Ionen-Konzentration wirken verschiedene Säuren gleich stark. Auch Salze üben einen deutlichen Einfluß auf die Gelatinierungs-Geschwindigkeit aus. So wird sie durch Sulfate, Phosphate, Ferro- und Ferrizyanide erhöht, durch Chloride, Nitrate, Karbonate und Azetate verlangsamt[4]). E. Fouard, der die Gelatinierung unter Benützung der Perrin'schen Regel durch elektrische Entladung der elektronegativen Stärke zu erklären versuchte, erwartete vor allem einen deutlichen Einfluß der elektropositiven Ionen, namentlich der mehrwertigen, fand indes, daß die Kationen fast ohne jeden Einfluß bleiben und nur die Anionen für die Geschwindigkeit der Gelatinierung bestimmend sind.

In diesem Punkte finden sich große Analogien mit unseren Beobachtungen über die Quellungstemperatur der Stärkekörner in verschiedenen Kristalloidlösungen, insofern, als alle von uns als quellungsfördernd zusammengestellten Salze auch gelatinierungshemmend wirken und umgekehrt. E. Fouard erklärt diese Kristalloidwirkungen durch die Annahme, daß alle Salze und auch eine große Menge der organischen Kristalloide in wässeriger Lösung hydrolysiert sind und

[1]) Compt. rend. 1907—1909; zusammengefaßt in: L'état colloïdal de l'amidon. Unsere Angaben beziehen sich auf diese Arbeit.

[2]) L. c. 40.

[3]) L. c. 81 ff.

[4]) L. c. 120.

die dadurch frei werdenden H- und OH-Ionen die beobachtete Wirkung entfalten.

Außer der eben beschriebenen Gelatinierung beobachtete E. Fouard eine zweite spontane Fällung der Stärke, die er von der erstbeschriebenen streng unterscheidet. Es ist ihm nämlich, ähnlich wie dies vor ihm G. Malfitano[1]) beobachtet hatte, gelungen, eine bei 120° bereitete, nach J. Wolff und A. Fernbach entaschte Stärkelösung durch ein Kollodiumfilter zu filtrieren. Dabei erhielt er klare, sehr bewegliche Stärkelösungen, die keine im Ultramikroskop sichtbaren Teilchen mehr führen, durch Elektrolyte nicht verändert werden und keine nachweisbare elektrische Konvektion aufweisen. Diese „vollständige" Stärkelösung trübt sich nun nach einigen Tagen und scheidet allmählich feine Körnchen ab, die dem natürlichen Stärkekorn ähnlich sind[2]). Diese Stärkeflockung ist von keiner Aenderung der Viskosität, wohl aber von einer bedeutenden Steigerung des optischen Drehvermögens begleitet; im Gegensatz zur Gelatinierung der kolloiden Lösung wird dieser Prozeß durch Zusatz von Säuren nicht beschleunigt, sondern in höheren Konzentrationen sogar verhindert. E. Fouard vergleicht diese Stärkefällung mit der Maquenne'schen Retrogradation, nur stellt er sich in der Erklärung des Phänomens in Gegensatz zu L. Maquenne und E. Roux. Letztere nehmen, wie schon ausgeführt, im Stärkekorn eine Reihe von Amylosen an, die ihren Kondensationsgrad konstant beibehalten, während nach E. Fouard die Stärke eine einheitliche Substanz ist, die durch Wechsel ihres Kondensationsgrades alle Formen und Eigenschaften der verschieden löslichen Stärken aufweisen kann, ähnlich wie sich der genannte Autor dies etwa bei Ferrihydroxyd vorstellt[3]). So wie die Gelatinierung der kolloiden Stärke, wird auch die körnige Umbildung der „echten" Lösung durch Abkühlung begünstigt. Beim Gefrieren scheidet sich der größte Teil der kolloid gelösten Stärke in Flocken oder Körnern ab[4]), während sich die begleitenden Elektrolyte in der wässerigen Lösung anhäufen. Diese von L. Maquenne auch bei gewöhnlicher Temperatur beobachtete, von E. Fouard durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit verfolgte Verarmung der ausfallenden Stärke an Elektrolyten benutzten G. Malfitano und A. N. Moschkoff[5]) zur Darstellung salzfreier

[1]) L. c. 126 ff.
[2]) Compt. rend. **143**, 400 (1906).
[3]) L. c. 55.
[4]) L. c. 62.
[5]) G. Malfitano und A. Moschkoff, Compt. rend. **150**, 710 (1910) und **151**, 817 (1910).

Stärke und betonten bei dieser Gelegenheit, daß es möglich war, durch Wahl passender[1]) Elektrolytzusätze alle bekannten Stärkeformen zurückzuerhalten, vor allem auch die Kleister bildende.

Im Hinblick auf diese Beobachtungen und auf eine Reihe unserer Erfahrungen stellt möglicherweise das von L. Maquenne und E. Roux[2]) als eine besondere Substanz hingestellte Amylopektin nur einen bestimmten Komplex von Stärkesubstanz mit Elektrolyten dar und würde durch Entaschung in die „Amylosen" übergehen können. Es ist natürlich ohne weiteres denkbar, daß sich dabei auch der Polymerisationszustand und möglicherweise der Kondensationsgrad der „Grundsubstanz" ändert.

Jedenfalls ist die kleisterbildende Stärke oder der kleisterbildende Anteil des Stärkekornes außerordentlich viel empfindlicher gegenüber verschiedenen Einflüssen als die „Amylosen". Dies folgt aus den Beobachtungen E. Fouard's über die spontane Gelatinierung und die körnige Umwandlung, aus seinem Vergleich der physikochemischen Eigenschaften der „kolloiden" und „vollständigen" Stärkelösungen und aus einer neueren Arbeit von F. Bottazzi und C. Victorow[3]). Abgesehen von der großen Verschiedenheit der Viskosität zeigt das „Amylopektin" ausgesprochene Eigenschaften eines elektronegativen Kolloids (anodische Wanderung, Fällbarkeit durch Säuren[4]), was bei den Amylosen nicht der Fall ist.

In bezug auf die Lösungsstabilität des „Amylopektins" und der Amylosen stehen sich die Ansichten einzelner Autoren scharf gegenüber. Nach L. Maquenne und E. Roux scheiden sich bei der Retrogradation die Amylosen aus, während das „Amylopektin" diese Pseudokristallisation behindert, bei erfolgter Abscheidung der Amylosen jedoch von diesen fast völlig mitgerissen wird (Z. Grużewska[5]). F. Botazzi und C. Victorow hingegen fanden nur eine Abscheidung des „Amylopektins" und betonten ausdrücklich, daß sich die Amylosen nicht abscheiden.

Aus allen diesen sei es übereinstimmenden, sei es sich widersprechenden Beobachtungen leuchtet der große Einfluß der begleitenden Elektrolyte auf die Eigenschaften der Stärke hervor.

---

1) Nähere Angaben fehlen.

2) L. c.

3) Atti R. Accad. dei Lincei [5] **19**, II, 7 (1910).

4) F. Bottazzi, Atti R. Accad. dei Lincei [5] **18**, II, 87 (1909). F. Bottazzi und C. Victorow, l. c. E. Fouard, l. c. 40, 41, 51, 52.

5) Compt. rend. **152**, 785 (1911).

In Fortsetzung unserer Studien über die pflanzlichen Kolloide erschien es vor allem wichtig, die Gelatinierung beziehungsweise die Retrogradation der Stärkelösungen noch einmal unter Benützung jener Methoden zu studieren, die nach den an unserem Institute gesammelten Erfahrungen einen näheren Einblick in den molekularen Zustand der kolloiddispersen Substanzen ermöglichen.

Innere Reibung der Stärkelösungen.

Nach L. Maquenne verdankt der überhitzte Stärkekleister seine Viskosität dem „Amylopektin". Wenn dieses während der Retrogradation nicht abgeschieden wird, so wäre kaum eine nennenswerte Aenderung der inneren Reibung zu erwarten, während eine Abscheidung desselben (nach F. Bottazzi) oder ein Mitreißen durch die ausfallenden Amylosen (nach Z. Grużewska) einen ganz bedeutenden Abfall der Zähigkeit während des Alterns mit sich bringen müßte. Ohne Rücksicht auf diese Hypothesen dürfen wir von einer Reihe exakter Viskositätsmessungen einen Aufschluß darüber erwarten, ob sich der Hydratationsgrad (Wo. Pauli[1]) der gelösten Substanzen während des Alterns verändert, und welchen Einfluß Begleitstoffe auf die Hydratation und den lyophilen Charakter der Stärke äußern.

Zur Bestimmung der inneren Reibung dienten uns die an unserem Institute für die Eiweißforschung gebrauchten Viskosimeter, die mit allen von C. Schorr[2]) am Institute ausgearbeiteten Vorsichtsmaßregeln angewendet, auch für die vorliegenden Untersuchungen die besten Dienste leisteten. Wegen der großen Zähigkeit der von uns untersuchten Lösungen mußte der Wasserwert der Viskosimeter etwas kleiner gewählt werden, als dies bei der Eiweißuntersuchung üblich. Wie sich gleich bei den ersten Messungen herausstellte, ist die Viskosität der Stärkelösungen mit der Zeit und namentlich durch Bewegung so rasch veränderlich, daß wir uns in vielen Fällen mit einer einzigen sorgfältigen Bestimmung der Durchflußzeit zur Aufstellung des relativen Rechnungskoeffizienten begnügen mußten. Nach Wo. Pauli ist der erste Wert leicht unrichtig, da die Benetzungserscheinungen und Häutchenbildungen die Ausflußzeit beeinflussen. Um die Brauchbarkeit der Methode für unsere Zwecke kennen zu lernen, wurden die hintereinander festgestellten Durchlaufzeiten mit der zwischen den einzelnen Messungen verflossenen Minutenzahl in ein Koordinaten-

[1]) Wo. Pauli und H. Handovsky, Biochem. Zeitschr. **18**, 340 (1909).

[2]) C. Schorr, Biochem. Zeitschr. **37**, 424 (1911). Vgl. auch J. Christiansen ebenda.

system eingetragen und der Anfangswert extrapoliert. Wie sich bei einer großen Menge von derartigen Bestimmungen zeigte, ist die erste beobachtete Ausflußzeit immer dem extrapolierten Werte so nahe, daß wir in der Folge, ohne Gefahr einen merklichen Fehler zu machen, diesen Wert als den der Wirklichkeit nächstliegenden in die Tabellen aufnahmen. Selbstverständlich machte die enorme Empfindlichkeit der Stärkelösungen die strengste Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln bei den Messungen nötig, damit wir bei verschiedenen Versuchen vergleichbare Resultate erhielten.

Wie schon aus den vorliegenden Literaturangaben, vielmehr aber aus eigenen Vorversuchen folgt, wechselt die Zähigkeit der Lösungen mit dem Wechsel des Elektrolytgehaltes außerordentlich. Um eine genaue Kenntnis von dem Zustand und den Veränderungen in den verschiedenen Stärkelösungen zu gewinnen, ist es notwendig, sukzessive mehr und mehr entaschte — also denaturierte — Stärkeformen zu untersuchen, um so von einem gemeinsamen Standpunkt aus mit Hilfe einer exakten Methode die verschiedenen sich zum Teil widersprechenden Beobachtungen einzelner Autoren beurteilen zu können. Es ist eben, so weit unsere Erfahrungen reichen, nicht so ohne weiteres möglich, umgekehrt, etwa von einer nach G. Malfitano entaschten Stärke ausgehend, durch Zusatz von Elektrolyten zu einer Stärkeform zu gelangen, die in ihrer Viskosität der natürlichen Stärke gleichkäme.

Wir wählten als erstes Material das gleiche Handelspräparat, das uns für das Studium der Verhältnisse bei der Quellung gedient hatte. Der Quellungspunkt lag bei 58,6°, der Aschengehalt betrug 0,290 Proz. der Trockensubstanz.

Zur Ausführung einer Messungsreihe wurde so viel lufttrockene, nicht weiter gewaschene Stärke mit 25 ccm kaltem Wasser angerührt, als für 100 ccm einer zweiprozentigen Lösung nötig war, der Brei in 75 ccm kochendes Wasser eingegossen und unter konstantem Rühren eine Minute erhitzt. Der Kleister kam in Glas-[1]) oder Kupfer-Druckgefäße und wurde durch zwei Stunden auf 120° erhitzt, eine Viertelstunde abkühlen gelassen, zweimal unter Druck durch gewechselte, gehärtete Filter filtriert und sofort passend mit den zu prüfenden Agenzien versetzt. Hierbei verfuhren wir immer so, daß die Stärkelösung in soviel der bereiteten Elektrolytlösung mittels einer Pipette eingelassen wurde, daß die Endkonzentration 1 Proz. Stärke betrug.

[1]) Selbstverständlich wurden alle gebrauchten Glasgefäße, soweit solche überhaupt verwendet wurden, sorgfältig ausgedämpft und wiederholt mit Wasser unter Druck erhitzt.

Die Lösungen wurden durch wiederholtes ruhiges Umschwenken durchgemischt, mit Toluol überschichtet und in verschlossenen Gefäßen in Thermostaten aufbewahrt. Alle Vorratlösungen waren vor der Mischung auf Thermostatentemperatur gebracht worden, auch die Stärke kühlten wir nur auf die Versuchstemperatur ab. Vom Moment der beendeten Filtration an wurde die Zeit jeder Manipulation vermerkt. In den Tabellen und Figuren wurde die Zeit nach Fertigstellung der Mischung als Ausgangspunkt genommen.

Je nach der Geschwindigkeit, mit der sich die innere Reibung veränderte, wurden die Intervalle zwischen den einzelnen Messungen passend zwischen einigen Viertelstunden und mehreren Tagen variiert.

Jeder Versuch über den Einfluß von Zusätzen zur Stärkelösung ermöglicht eine mehrfache Betrachtung: 1. Verlauf der Reibungskurve in jeder einzelnen Lösung; 2. die Veränderung der Anfangsviskosität durch Elektrolytzusätze; 3. die zeitliche Veränderung dieser Einflüsse a) im Vergleich zur wässerigen Lösung oder b) im Vergleich zu den Anfangswerten derselben Stärke-Elektrolytkonzentration; 4. eventuelle sichtbare Veränderungen an den untersuchten Lösungen. Die Antworten auf die Punkte 1 und 3a ergeben sich direkt aus der graphischen Darstellung der zeitlichen Viskositätsabnahme in verschiedenen Lösungen, zur klareren Uebersicht der Beziehungen 2 und 3b wurden Kurven gezeichnet, die mittels passender Schnitte durch die vorerwähnten Kurvenscharen gewonnen wurden.

Das Tatsachenmaterial ist in den Tabellen zusammengestellt, die auch die näheren Angaben über die Art der Versuchsführung enthalten. Um die Mitteilung nicht durch einen zu großen Ballast von Tabellen unübersichtlich zu machen, nahmen wir nur je eine tabellarische Zusammenstellung für jede Art der Versuche auf und betonen ausdrücklich, daß alle mitgeteilten Befunde sorgfältigst kontrolliert und reproduziert wurden. Die Veränderung der inneren Reibung des Wassers durch die gebrauchten Elektrolyte ist im Vergleich zu den Viskositätsänderungen der Stärke so gering, daß sie bei unseren Versuchen nicht berücksichtigt zu werden brauchte.

Wie aus Tabelle und Figur 1 ersichtlich, nimmt die Zähigkeit der Stärkelösung zeitlich ganz außerordentlich stark ab, und zwar in der ersten Zeit nach Fertigstellung der Lösung am raschesten, um sich allmählich asymptotisch der Viskosität des reinen Wassers zu nähern. Die Geschwindigkeit der Viskositätsabnahme ist im allgemeinen viel größer, wenn die Lösung bewegt wird, als wenn sie ruhig steht, wobei das Aufpipettieren, Durchfließen durch die Viskosimeter-

Tabelle I

Zeitliche Veränderung der Viskosität in 1 prozentiger Lösung bei 25°.

A) Die Lösung wurde von vornherein in der gewünschten Konzentration bereitet und unfiltriert gemessen. Die einmal gebrauchte Lösung wurde weggeschüttet.

Wasserwert des Viskosimeters 403 Fünftel Sekunden.

Dauer des Alterns, Tage:	0	1	2	3	6	15	29	51	90
$\frac{t}{t_1}$[1]:	5,96	5,48	5,12	4,64	3,72	2,30	1,72	1,42	1,16

B) Die Lösung wurde 2 prozentig bereitet, mit Wasser auf 1 Proz. verdünnt, filtriert, und aus dem Viskosimeter immer wieder in das Standgefäß zurückgegossen.

Dauer des Alterns, Tage:	0	1	2	4	5	9	10	14	20	32	51	74
$\frac{t}{t_1}$:	4,10	3,17	2,02	1,36	—	1,17	—	—	1,06	—	1,06	—
$\frac{t}{t_1}$:	3,67	2,84	1,56	—	1,11	—	1,07	—	—	1,06	—	1,06

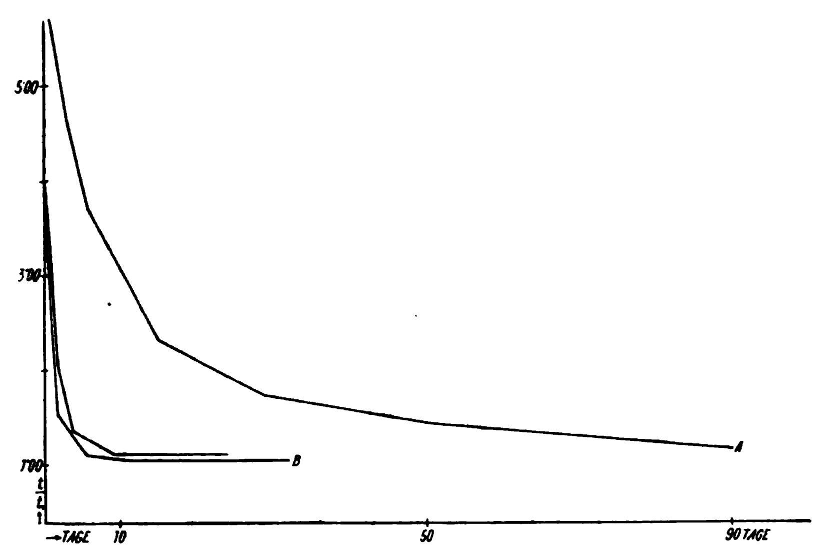


Fig. 1 Zeitliche Veränderung der Viskosität.

[1]) Verhältnis der Durchlaufzeit der Stärkelösung und des dest. Wassers; da das spez. Gewicht der einzelnen Lösungen fast gleich ist und sich während der Versuche nicht wesentlich ändert, genügt diese Angabe, um die Viskositätsänderungen zu kennzeichnen.

kapillare und Zurückentleeren ins Standgefäß einen ganz bedeutenden Einfluß auf den Viskositätsverlauf äußern kann. Letzterer ist überhaupt von allen Faktoren, die die Oberflächenverhältnisse verändern, wie z. B. das Aufbewahren in verschieden engen Gefäßen, das Durchperlen von Toluol, die Größe der Berührungsfläche mit Toluol u. dgl. im hohen Maße abhängig, woraus sich die Notwendigkeit eines peinlich sorgfältigen gleichmäßigen Arbeitens ergab. Hand in Hand mit der beschriebenen Viskositätsabnahme geht eine sichtbare Veränderung der Stärkelösung vor sich, insofern, als die ursprünglich fast klare Lösung allmählich trüber wird und nach einer bestimmten Zeit Körner oder Flocken abscheidet, wobei die Flüssigkeit wieder eine Klärung erfährt. Wenn die Viskosität nahe bis zum niedrigsten Wert gesunken ist, ist die Stärkelösung vollständig wasserklar, filtriert glatt durch Papierfilter und gibt eine reinblaue Jodfarbe. Wie wir uns gravimetrisch überzeugen konnten, ist während mehrerer Monate nur ein kleiner Teil der in Lösung befindlichen Stärke ausgefallen.

Für die theoretische Deutung der beschriebenen Erscheinung war es vor allem wissenswert, ob und bei welchen Temperaturen das erhaltene Koagulum in Wasser wieder löslich ist, und welchen Wert die Viskosität der Lösung annimmt. Zu diesem Zwecke ließen wir zweiprozentige Stärkelösungen mit einem Anfangswert von $\frac{t}{t_1} = 3,72$ resp. 4,08 durch 50 Tage bei 15 °C altern, wobei die Zähigkeit der zu gleichen Teilen mit Wasser verdünnten Lösung auf $\frac{t}{t_1} = 1,34$ resp. 1,29 gesunken ist. Die Flüssigkeit, die innerhalb dieser Zeit weiß, milchigtrüb geworden war und nur wenig Körner abgeschieden hatte, wurde nun durch 10 Minuten auf 100° erwärmt. Hierbei verschwand die Trübung gänzlich und kehrte auch beim Abkühlen nicht wieder. Das Verhältnis der Ausflußzeiten betrug jetzt 1,22 resp. 1,15. Ein anderer Teil der gealterten Lösungen wurde durch 30 Minuten auf 120° erhitzt; das $\frac{t}{t_1}$ blieb das gleiche, wie nach dem Erhitzen auf 100°. In keinem Falle war es also möglich, trotzdem alle im ursprünglichen Kleister vorhandenen Anteile in der Mischung vorhanden waren, durch Erhitzen auch nur annähernde Viskositätswerte zu erhalten, die die frische Lösung aufwies; die Zähigkeit sank vielmehr ein wenig.

Der Zusatz von Säuren zu unserem Kleister bedingt ein Absinken der inneren Reibung; hierbei genügen schon sehr kleine Säure-

Tabelle II. Einfluß von HCl auf die Viskosität der Stärkelösung.

Gleiche Teile einer 2prozentigen Stärke und der entsprechend konzentrierten HCl wurden gemischt. Die für die Messung gebrauchten Lösungen wurden in das Standgefäß zurückgegossen. Wasserwert des Viskosimeters = $\frac{403}{5}$ Sek., T = 25° C. Neben den Quotienten der Ausflußzeiten vermerkten wir das Aussehen der Mischung in Mastixgraden (s. u.).

H_2O			Normale Konzentrationen von HCl																				
			5 . 10⁻⁵			1 . 10⁻⁴			5 . 10⁻⁴			1 . 10⁻³			5 . 10⁻³			1 . 10⁻²			1 . 10⁻¹		
Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Aussehen d. L.	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t^1}$	Aussehen d. L.	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Aussehen d. L.	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Aussehen d. L.	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Aussehen d. L.	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Aussehen d. L.	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Aussehen d. L.	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Aussehen d. L.
0*	6,85	—	0	5,83	—	0	5,74	—	0	4,70	—	0	4,43	—	0	3,92	—	0	3,82	—	0	3,68	—
5 M.	6,73	3	20 M.	5,62	4	33 M.	5,46	4	45 M.	4,49	5	56 M.	4,40	6	1 St. 45 M.	3,87	8	1 St. 55 M.	3,78	8	2 St. 5 M.	3,59	8
2 St. 15 M.	4,03	3	5 St. 20 M.	2,99	4	5 St. 20 M.	4,34	4	5 St. 30 M.	4,64	5	5 St. 40 M.	4,29	6	6 St.	3,76	9	6 St. 10 M.	3,70	8,5	6 St. 30 M.	3,48	9
6 St. 30 M.	1,72	3																					
8 St. 3 M.	1,45	2,5	8 St. 5 M.	2,41	4	8 St. 15 M.	3,72	5	8 St. 27 M.	4,59	5	8 St. 45 M.	4,25	6	8 St. 55 M.	3,77	9	9 St. 5 M.	3,67	9	9 St. 15 M.	3,44	9
24 St. 35 M.	1,14	2	24 St. 20 M.	1,56	3	24 St. 15 M.	2,32	4	24 St. 5 M.	4,48	6	23 St. 55 M.*	4,25	7	23 St. 25 M.	3,74	9	23 St.	3,66	8	22 St. 50 M.	3,20	9
49 St. 15 M.	1,10	2	49 St. 20 M.	1,47	3	49 St. 30 M.	1,62	4	49 St. 35 M.	4,36	8	49 St. 50 M.	4,22	8	50 St.	3,66	9	50 St. 10 M.	3,56	8	50 St. 20 M.	2,79	9
71 St. 30 M.	1,09	2 +	72 St.	1,28	3 +	72 St.	1,39	3 +	72 St.	4,28	7	72 St. 30 M.	4,20	8	72 St. 45 M.	3,60	9	73 St.	3,48	8	73 St.	2,61	9
5 T. 8 St.	1,08	1 +++	5 T. 8 St.	1,21	3 ++	5 T. 7 St.	1,21	3 +	5 T. 6 St.	4,24	6	5 T. 5 St.	4,13	8	5 T. 5 St.	3,52	8	5 T. 5 St.	3,39	8 +	5 T. 4 St.	2,29	9 +
18 T.	1,07	0 +++	18 T.	1,14	1 +++	18 T.	1,17	1 +++	18 T.	1,51	5	18 T.	4,06	6	18 T.	3,26	7 +	18 T.	3,18	8 +	18 T.	1,65	5 ++
30 T.	1,07	0 ++	30 T.	1,12	0 +++	30 T.	1,07	0 +++	30 T.	1,31	2 ++	30 T.	1,84	5 +	30 T.	2,90	7 +	30 T.	2,62	8 +	30 T.	1,46	3 +++
									53 T.	1,21	2 ++	53 T.	1,40	4 ++	53 T.	2,80	7 +	53 T.	2,48	7 +	53 T.	1,36	3 +++
																		68 T.	2,03	5 +	68 T.	1,25	0 ++

*) Extrapolierte Anfangswerte.

konzentrationen (5.10⁻⁴), um einen meßbaren Abfall der Viskosität herbeizuführen. Da die Alterungserscheinungen in den verschiedenen Säure-Stärke-Kombinationen ganz verschieden sind, stellten wir gleich anfangs nach dem Säurezusatz eine Reihe von Viskositätswerten fest und suchten durch Extrapolation den wahrscheinlichen Anfangswert der Reibung auf. Die so erhaltenen Zahlen sind an der Spitze der Tabelle II zusammengestellt und ergeben mit den entsprechenden Säurekonzentrationen in ein Koordinatensystem eingetragen die oberste Kurve in Fig. 4. Es folgt aus dieser Zusammenstellung, daß die niedrigsten Säurekonzentrationen den allergrößten Effekt hervorbringen, so daß die Wirksamkeit einer 1.10^{-2} n. und 1.10^{-1} n. HCl nur mehr wenig voneinander verschieden sind.

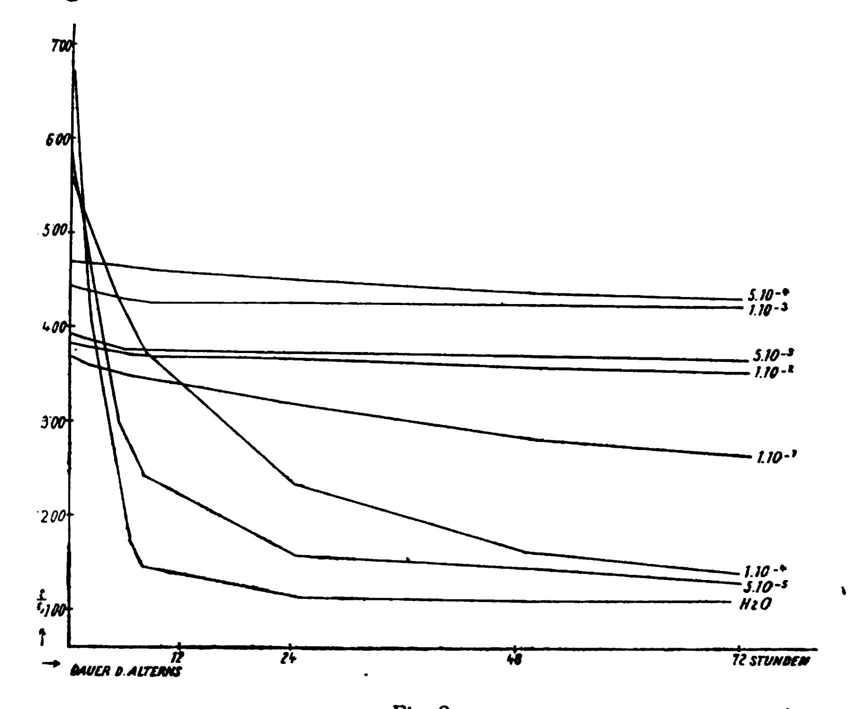


Fig. 2
Einfluß von HCl auf die Veränderung der Viskosität während der ersten drei Tage.

Ganz eigentümlich ist die Veränderung der zeitlichen Viskositätsabnahme in verschieden stark sauren Lösungen (Fig. 2 und 3). Der Verlauf der Viskosität-Zeitkurven einer 5.10^{-5} n. und 1.10^{-4} n. HCl-Stärke ähnelt ganz dem der wässerigen Stärkelösung und zeigt eine relativ rasche Abnahme der inneren Reibung schon in den ersten

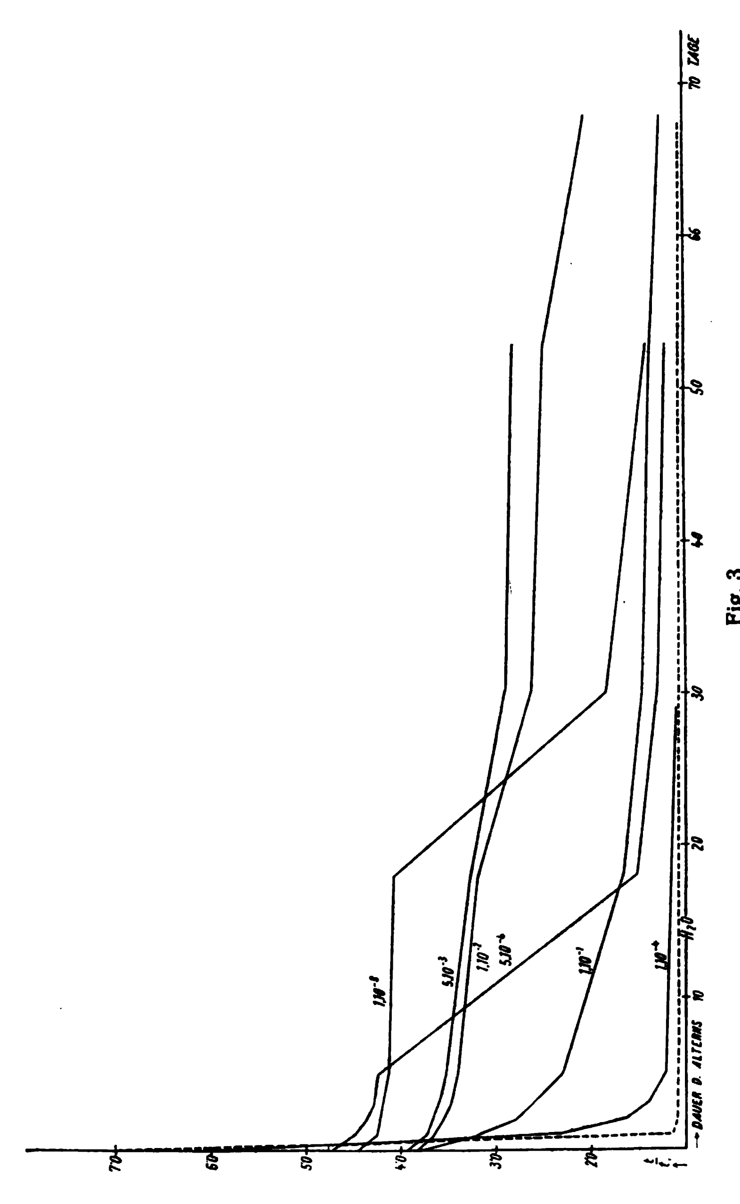


Fig. 3
Einfluß von HCl auf die Veränderung der Viskosität während zweier Monate.

Stunden. Von $5 . 10^{-4}$ n. an bis $1 . 10^{-2}$ n. HCl aber verflachen sich die Kurven außerordentlich, so daß während der ersten drei Tage nur eine ganz geringe Veränderung der Viskosität beobachtet wird. Noch höhere Säurekonzentrationen ($1 . 10^{-1}$ n.) begünstigen wieder die Zähigkeitsabnahme. Im Verlaufe des weiteren Alterns verlieren auch die anderen Säure-Stärken einen großen Teil ihrer Zähigkeit und zwar zuerst die Kombination $5 . 10^{-4}$ n. HCl, dann $1 . 10^{-3}$ n., während die $5 . 10^{-3}$ n.- und $1 . 10^{-2}$ n.-HCl-Stärken durch mehr als zwei Monate gealtert kaum die Hälfte ihrer ursprünglichen inneren Reibung eingebüßt haben.

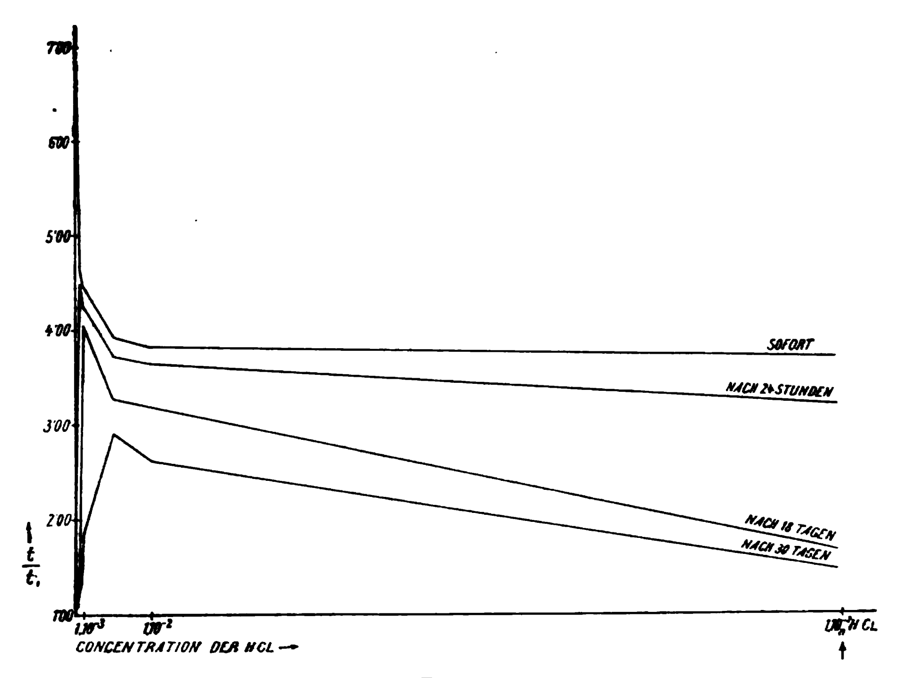


Fig. 4
Viskosität der HCl-Stärke bei verschiedenem Alter der Lösungen.

Zu verschiedenen Zeiten betrachtet äußern demnach die verschieden konzentrierten Säuren ganz divergente Wirkungen auf die Stärkelösungen. Um diese klarer vor Augen zu haben, stellten wir in Fig. 4 die Viskositäten in verschieden stark sauren und verschieden alten Lösungen zusammen. Alle so erhaltenen Kurven zeigen ein Maximum der inneren Reibung, welches mit der Zeit in höhere HCl-Konzentrationen wandert. Auch in dieser Zusammenstellung zeigt sich der enorme Einfluß gerade der verdünnten Säure auf die Zähigkeit.

Gerade so wie beim Altern der wässerigen Stärke wird auch bei der Säure-Stärke die Viskositätsabnahme von einer makroskopisch wahrnehmbaren Veränderung im Aussehen der Lösung begleitet. Um einen exakten Vergleich für die einzelnen Trübungen zu besitzen, bereiteten wir uns ein für allemal eine Reihe von 20 verschieden starken stabilen Mastixemulsionen, mit denen wir die Trübung der Stärkelösungen vergleichen konnten. Hierbei bezeichneten wir die Mastixemulsion von 0,002 Proz. mit 1, die von 0,1 Proz. mit 10 und erhielten so eine Skala, die leicht reproduzierbar war und die besten Dienste leistete. Die Konzentrationen der Emulsion und die dazugehörigen Trübungsgrade stellen wir nachstehend zusammen:

Gehalt an Mastix:	0,002	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08	0,1
„Trübungsgrad":	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Die nach dieser Skala ermittelten Trübungsintensitäten nahmen wir ebenfalls in die Tabelle 3 auf und gaben durch unter die Zahlen gestellte Kreuzchen noch den ungefähren Grad der Fällung an, wobei ein Kreuz eine schwache, drei Kreuze eine sehr starke Fällung bedeuten.

Diese Beobachtungen zeigten, daß der Zusatz von Säuren die Klarheit der Stärkelösung ganz bedeutend beeinträchtigt. Ueberall dort, wo wir eine momentane Abnahme der Zähigkeit durch Säurezusatz beobachten, findet sich auch eine bedeutende Zunahme der Trübung, die sich ihrerseits auch wieder zeitlich verändert. Im allgemeinen steigt während der ersten Stunden die Trübung ein wenig, um nach Tagen wieder abzunehmen. In neutraler und schwach saurer Lösung (bis inkl. 1.10^{-4} n. HCl) wird die Flüssigkeit im Laufe eines Monats ganz klar und scheidet einen Teil der Stärke ab. Je länger die Viskosität ihre hohen Werte beibehält, desto länger bleiben auch die Lösungen trüb, und umso später tritt schließlich die Abscheidung fester Partikelchen auf. Die höher konzentrierten Säure-Stärkemischungen (5.10^{-3} n. und 1.10^{-2} n. HCl) haben während zweier Monate weder ihre größere Zähigkeit noch ihre Trübung gänzlich verloren. Dieser Parallelismus ist so scharf, daß bei einiger Uebung aus dem Vergleich der Trübung und der Menge des abgeschiedenen Koagulums eine ziemlich gute Schätzung der Viskosität möglich war.

Der Umstand, daß die zu untersuchenden Lösungen mit der Zeit feste Partikelchen absetzen lassen, erschwerte die Viskositätsmessungen ganz außerordentlich. Das Koagulum durch Filtration zu-

Tabelle III

Einfluß von HCl auf verschieden alte Stärkelösungen.

2 prozentige Stärke wurde bei 25° altern gelassen und nach bestimmten Intervallen mit HCl versetzt. Die gebrauchten Lösungen wurden in die Standgefäße zurückgegossen. Wasserwert des Viskosimeters $\frac{403}{5}$ Sekunden.

Dauer des Alterns	H_2O	1.10^{-4}n. HCl	1.10^{-3}n. HCl	H_2O	1.10^{-4}n. HCl	1.10^{-3}n. HCl	H_2O	1.10^{-4}n. HCl	1.10^{-3}n. HCl	H_2O	1.10^{-4}n. HCl	1.10^{-3}n. HCl	H_2O	1.10^{-3}n. HCl
0	9,12	7,82	5,49	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4 Stunden	5,26	6,64	5,41	8,56	6,69	5,47	—	—	—	—	—	—	—	—
1 Tag	1,92	2,36	5,33	2,80	1,26	5,18	8,09	6,66	5,59	—	—	—	—	—
2 Tage	1,41	1,39	5,31	1,49	1,14	5,12	4,68	1,36	5,23	—	—	—	—	—
7 „	1,15	1,10	5,09	1,15	1,09	5,10	1,40	1,10	4,98	2,38	2,31	1,90	—	—
8 „	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,71	1,24	1,87	—	—
21 „	1,08	1,06	4,56	1,10	1,07	4,15	1,09	1,07	4,89	1,22	1,07	1,84	1,18	1,17
44 „	1,08	1,06	1,49	1,10	1,07	1,23	1,09	1,07	4,88	1,09	1,07	1,81	1,13	1,14
83 „	1,08	1,06	1,14	1,10	1,07	1,07	1,09	1,07	3,84	1,09	1,07	1,14	1,10	1,15

rückzuhalten, war von vornherein ausgeschlossen, da hierbei durch Adsorption nicht nur ganz unkontrollierbare' Konzentrationsänderungen zustande kommen können, sondern auch das Durchlaufen durch die Filter die Geschwindigkeit der weiteren Viskositätsänderung beeinflußt.

Wir pipettierten für unsere Messungen einen kleinen Teil der über dem Koagulum stehenden Flüssigkeit ab und konnten so in der Mehrzahl der Fälle für die Viskosimeterprobe brauchbare Flüssigkeitsportionen erhalten. Freilich war dies bei einer zu großen Menge des Niederschlages nicht mehr durchführbar, und wir mußten die Versuche meist früher abbrechen, als es im Hinblick auf die bis dahin erreichten Viskositätswerte erwünscht war.

Die Säuerung der Stärkelösung hat aber nicht nur auf den Zeitpunkt der beginnenden Flockung einen Einfluß, sondern auch auf die Art derselben. Jene Lösungen, die an Zähigkeit bald einbüßen, scheiden eine feinkörnige Masse ab, welche sich sehr scharf von der darüberstehenden Flüssigkeit absondert. In den anderen Fällen bilden sich Flocken oder Fäden, die selbst noch schleimig erscheinen und einen Durchmesser von mehreren Millimetern erhalten. In allen Fällen ist die Koagulation an der Berührungsfläche mit dem Toluol besonders begünstigt.

Der Zusatz von Säure zu dem frisch bereiteten Kleister bringt in diesem also eine doppelte Wirkung hervor: 1. eine momentane Erniedrigung der inneren Reibung und 2. eine Gegenwirkung gegen jene Prozesse, an welche die zeitliche Abnahme der Viskosität geknüpft ist. Es war mit Rücksicht auf die letztere Tatsache wissenswert, welchen Einfluß der Säurezusatz in Stärkelösungen, die bereits zum Teil ihre Zähigkeit verloren haben, hervorbringen kann. Um in diese Verhältnisse einen Einblick zu gewinnen, ließen wir eine zweiprozentige Stärkelösung altern, versetzten sie nach bestimmten Zeiträumen bei gleichzeitiger Verdünnung auf 1 Proz. mit HCl und ließen die Mischungen weiter bei 25° stehen. Die Werte des Quotienten $\frac{t}{t_1}$ sind in Tabelle III und Fig. 5 verzeichnet.

Ein Vergleich der Viskositäten der wässerigen Stärke sofort nach der Verdünnung (Fig. 5) zeigt den großen Einfluß, den die Konzentration der Stärkelösung auf den zeitlichen Abfall der Viskosität hat. Zur leichteren Uebersicht stellen wir hier die $\frac{t}{t_1}$ Werte der gleich nach Bereitung des Kleisters auf 1 Proz. verdünnten Stärkelösung mit

den Anfangswerten des $\frac{t}{t_1}$ zusammen, die wir nach der gleichen Verdünnung derselben verschieden lange gealterten zweiprozentigen Stärkelösung beobachteten.

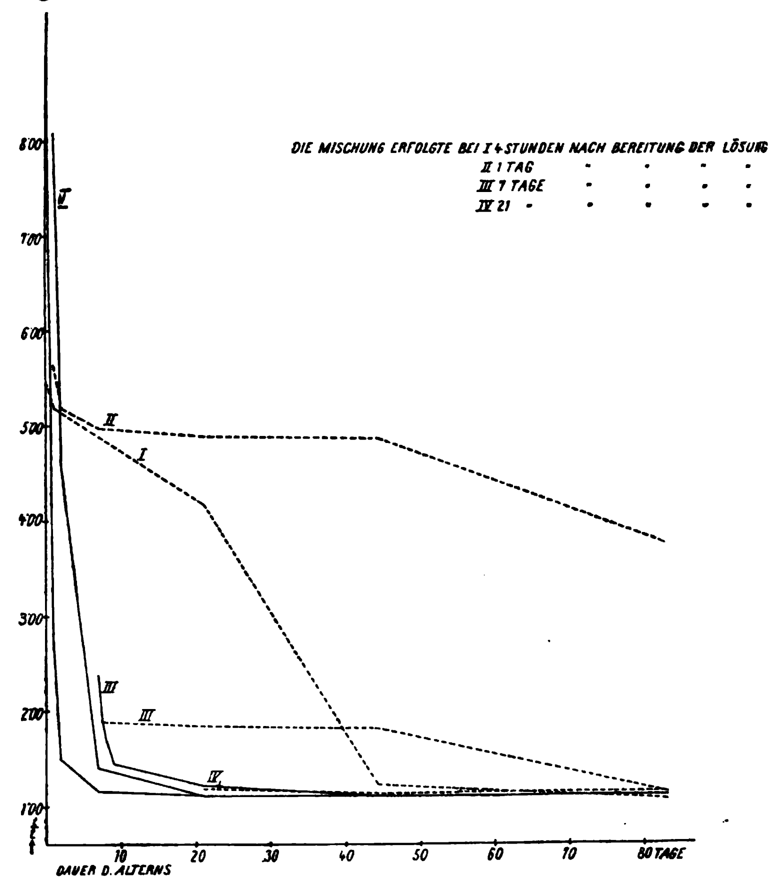


Fig. 5
Einfluß von HCl auf verschieden alte Stärkelösungen.
(Die ausgezogenen Linien entsprechen der wässerigen Stärkelösung, die gestrichelten der mit 1.10^{-3} n. HCl angesäuerten).

Tabelle IV.
Einfluß der Stärkekonzentration auf die Reibungsabnahme.

Dauer des Alterns	0	4 St.	1 Tag	7 Tage	21 Tage
$\frac{t}{t_1}$ der in einprozentiger Lösung gealterten Stärke	9,12	5,26	1,92	1,15	1,08
$\frac{t}{t_1}$ der in zweiprozentiger Lösung gealterten Stärke		8,56	8,09	2,38	1,18

Nach unseren Ergebnissen bleibt die Viskosität in höher konzentrierter Stärkelösung bedeutend länger erhalten als in verdünnter. Auch das Aussehen der Lösung ist in verschiedener Konzentration ein verschiedenes. Während die einprozentige Lösung alsbald ihre Trübung gänzlich verliert und ausflockt, bleibt die zweiprozentige Lösung über einen Monat lang, bekommt allmählich das Aussehen einer dünnen Milch, ohne eine größere Menge von Körnern abzuscheiden. Nach drei Monaten setzt sich erst eine bedeutende Menge sehr gequollener Flocken ab. Auch hier geht der Abfall der Viskosität der Klärung und Ausflockung voraus.

Solange die Stärke überhaupt noch einen nennenswerten Grad von Zähigkeit besitzt, bringt der Zusatz von Säure immer den gleichen Effekt hervor, nämlich eine momentane Erniedrigung der inneren Reibung. Zugleich ist diese Wirkung, wie aus Tabelle V folgt, bei 1.10^{-3} HCl um so ausgiebiger, je jünger die Lösung, je höher also die Eigenviskosität derselben ist. Dagegen wächst bei niederem HCl-gehalte der depressorische Erfolg der Säure zunächst mit der Zeit und geht durch ein Maximum. Wenn die innere Reibung der Stärke nur um weniges mehr die des Wassers übersteigt, bleibt die HCl ohne jeden Einfluß.

Tabelle V.

Prozentische Reibungserniedrigung der Viskosität verschieden alter Stärkelösung durch HCl.

Alter der Lösung		0	4 St.	1 Tag	7 Tage	21 Tage
Prozentische Reibungserniedrigung durch	1.10^{-4} n. HCl	14,2	21,9	16,7	2,9	—
	1.10^{-3} n. HCl	39,8	36,1	30,9	20,2	0,9

Auf die Form der Zeit-Viskositätskurven hat bei reinwässeriger Lösung der Zeitpunkt der Verdünnung keinen Einfluß. Der Kurvenverlauf ist von Punkten gleicher Viskosität ab in rein wässerigen Lösungen identisch.

Bei Gegenwart von Säure dagegen kommt die stabilisierende Wirkung der letzteren umsomehr zur Geltung, je älter die Lösung ist, je geringer demnach ihre Zähigkeit geworden ist, und je kleiner ihre Tendenz an Viskosität einzubüßen. Nach unseren Versuchen scheinen bei älteren Stärkelösungen schon niedrigere Säurekonzentrationen auf das weitere Altern jenen Einfluß auszuüben, den bei frischen Lösungen nur bedeutend höhere Säuregrade zu entfalten vermögen.

Tabelle VI

Einfluß von KOH auf die Viskosität der Stärkelösung.

Versuchsanordnung wie bei Tabelle 3 angegeben. Wasserwert des Viskosimeters $\frac{238}{5}$ Sekunden.

H_2O		Normalkonzentrationen von KOH													
		5 . 10⁻⁵		1 . 10⁻⁴		5 . 10⁻⁴		1 . 10⁻³		5 . 10⁻³		1 . 10⁻²		1 . 10⁻¹	
Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$
0	3,68	0	3,69	0	3,74	0	3,40	0	3,34	0	3,89	0	4,71	0	5,82
10 M.	3,68	20 M.	3,61	27 M.	3,65	35 M.	3,30	43 M.	3,26	50 M.	3,66	57 M.	4,49	1 St. 5 M.	5,79
1 St. 14 M.	3,61	1 St 20 M.	3,47	1 St. 27 M.	3,44	1 St. 35 M.	3,28	1 St. 41 M.	3,14	1 St. 47 M.	3,34	1 St. 55 M.	4,23	4 St. 30 M.	5,74
26 St.	2,84	23 St.	2,77	22 St.	2,54	22 St.	2,92	22 St.	2,94	22 St. 30 M.	2,98	22 St. 30 M.	4,04	22 St. 30 M.	5,25
49 St.	1,56	49 St.	1,39	49 St.	1,45	49 St.	2,24	49 St.	2,74	49 St.	2,61	49 St.	2,56	49 St.	4,95
6 T. 5 St.	1,11	6 T. 5 St	1,09	6 T. 5 St.	1,10	6 T. 5 St.	1,09	6 T. 5 St.	1,62	6 T. 5 St.	2,04	6 T. 5 St.	2,39	6 T. 5 St	4,15
11 T.	1,07	11 T.	1,04	11 T.	1,04	11 T.	1,04	11 T.	1,41	11 T.	1,92	11 T.	2,27	11 T.	3,57
32 T.	1,06	32 T.	1,04	32 T.	1,04	32 T.	1,04	32 T.	1,22	32 T.	1,28	32 T.	1,48	32 T.	2,06
74 T.	1,06	74 T.	1,04	74 T.	1,04	74 T.	1,03	74 T.	1,09	74 T.	1,08	74 T.	Nicht meßbar wegen Flockung	74 T.	1,59

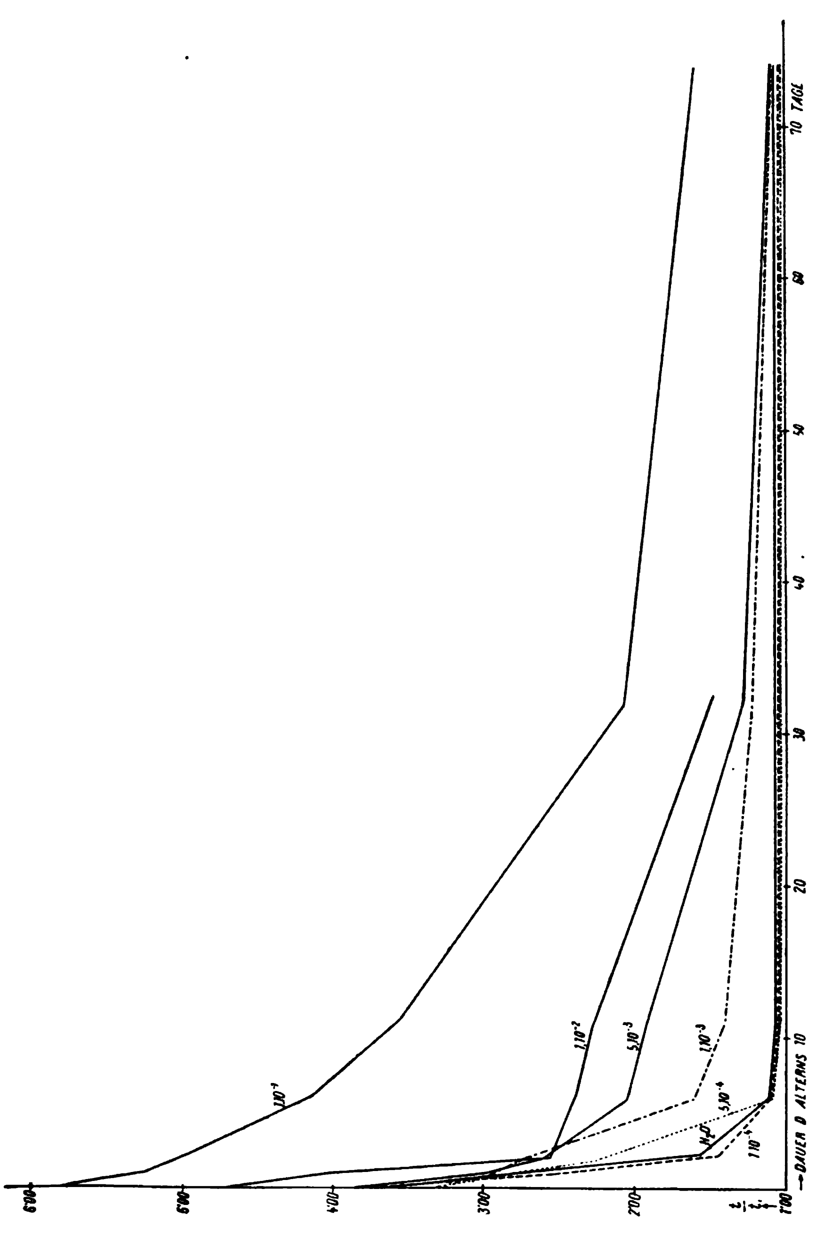


Fig. 6
Einfluß von KOH auf die Veränderung der Viskosität.

Auch Laugen haben, wie aus Tabelle VI und Fig. 6 ersichtlich, einen ganz bedeutenden Einfluß auf die innere Reibung unserer Stärkelösung, doch sind ihre Wirkungen selbst qualitativ noch in viel höherem Maße von der Konzentration der Base abhängig, als wir dies bei der Säurewirkung feststellen konnten.

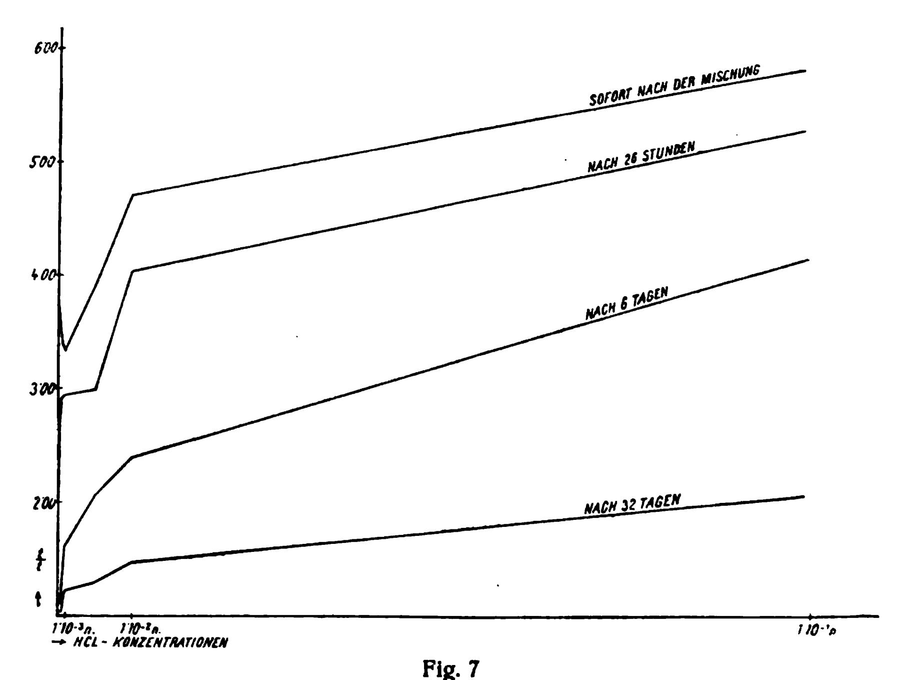


Fig. 7

Viskosität der Laugen-Stärke bei verschiedenem Alter der Lösungen.

So bedingt der Laugenzusatz bis zur Konzentration von 1.10^{-4} n. HCl eine sehr schwache, doch bei allen Kontrollversuchen wiedergefundene momentane Reibungserhöhung. Weitere Steigerung der Alkalinität bis zu 1.10^{-3} n. ruft eine deutliche Viskositätsabnahme hervor, die in noch höheren Laugenkonzentrationen einem enormen Reibungsanstieg Platz macht. Die oberste Viskositätskurve in Fig. 7 zeigt demnach ein sehr schwaches Maximum und ein deutliches Minimum der Laugenwirkung an. Der Maximumwert ist natürlicherweise als extrapolierte Größe unsicher und fällt in die Fehlergrenze; daß jedoch in der Laugenkonzentration von 1.10^{-4} n. besondere Verhältnisse vorherrschen, folgt auch aus dem Verlauf der Reibungsabnahme. In dieser Mischung sinkt die Zähigkeit mit der größten Geschwindigkeit ab, so daß alsbald die Konzentration-Viskositätskurve

in diesem Punkte ein Minimum der Reibung angibt, das nun lange Zeit erhalten bleibt. (Fig. 7.)

Im allgemeinen begünstigen die niedrigsten Laugenkonzentrationen ($5 . 10^{-5}$ n. und $1 . 10^{-4}$ n. KOH) den Verlust der inneren Reibung. Die Sättigungsgrade, die anfangs eine Zähigkeitserniedrigung hervorrufen, wirken weiterhin stabilisierend; ähnliches gilt auch von den hohen Laugenkonzentrationen. In diesem Punkte findet sich insofern eine Analogie zur Säurewirkung, als die anfängliche Reibungserniedrigung in beiden Fällen von einer Behinderung der Zähigkeitsabnahme und einer Erhöhung der Trübung gefolgt wird. Es geht überhaupt die momentane Reibungsabnahme mit der Intensität der Trübung symbat und mit der Geschwindigkeit des weiteren Viskositätsabfalls antibat.

Es war daher auch die Wirkung von Laugen auf ältere Stärkekleister von Interesse. Die Ergebnisse der Versuche, die ganz analog, wie die mit HCl, ausgeführt wurden, sind in die Tabelle VII aufgenommen. Bei ihrer graphischer Darstellung in Fig. 8 entsprechen die ausgezogenen Linien wässerigen Stärkelösungen, die gestrichelten der Kombination - Stärke + $1 . 10^{-2}$ n. KOH. Die Kurven der $1 . 10^{-3}$ n. KOH-Stärke nahmen wir, um die Uebersichtlichkeit zu erhalten, in die Figur nicht auf.

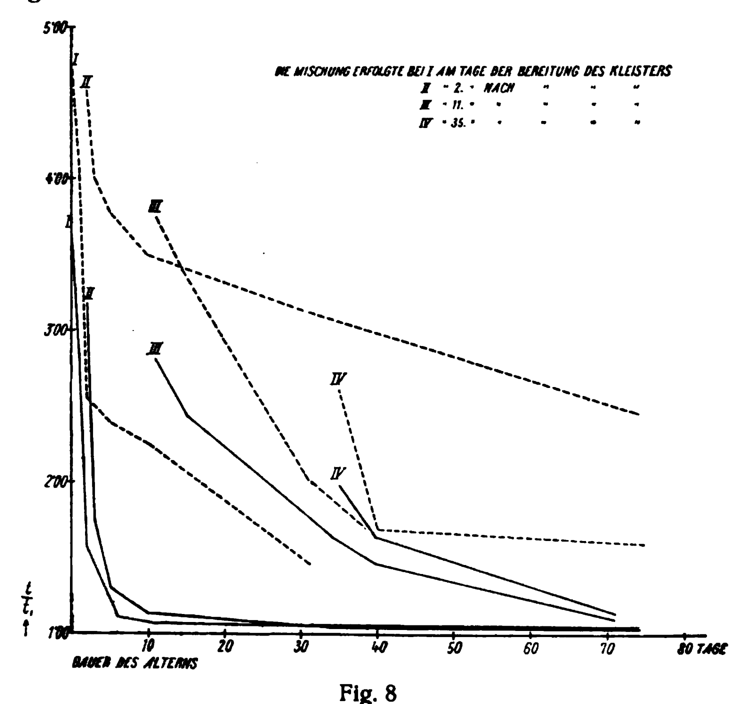


Fig. 8

Tabelle VII

Einfluß von KOH auf verschieden alte Stärkelösungen.

Versuchsausführung wie bei Tabelle 4 angegeben. Wasserwert des Viskosimeters $\frac{238}{5}$ Sekunden. T = 25° C.

Am	H_2O	1.10-3 n. KOH	1.10-2 n. KOH	H_2O	1.10-3 n. KOH	1.10-2 n. KOH	H_2O	1.10-3 n. KOH	1.10-2 n. KOH	H_2O	1.10-3 n. KOH	1.10-2 n. KOH
1. T.	3,67	3,34	4,71									
2. „	2,84	2.94	4,04									
3. „	1,56	2.74	2,56	3,19	3,09	4,58						
4. „				1,76	2,75	4,02						
6. „	1,11	1,62	2,39	1,31	2,44	3,78						
11. „	1,07	1,41	2,27	1,17	1,87	3,50	2,82	2,62	3,74			
15. „							2,45	2,29	2,44			
32. „	1,06	1,22	1,48	1,05	1,28	3,12						
33. „							1,62	1,76	2,02			
35. „										1,99	1,97	2,60
40. „							1,47	1,53	1,70			
41. „										1,64	1,74	1,70
71. „							1,11			1,15	1,45	1,62
74. „	1,06	1,09		1,05	1,11	2,46						

Die vorliegenden Versuche zeigen analoge Verhältnisse wie bei der Salzsäure. Die konzentrierteren Laugen (z. B. $1 \cdot 10^{-2}$ n.) können noch eine beträchtliche Viskositätssteigerung bei sehr gealterten Kleistern $\left(\frac{t}{t_1} = 1{,}99\right)$ hervorrufen. Viel früher verlieren die Stärkelösungen ihre Fähigkeit, durch verdünntes KOH beweglicher zu werden, doch bleibt der konservierende Einfluß auf die Viskosität hierbei noch lange erhalten.

Wie unsere Beobachtungen über die Stärkequellung zeigten, sind auch Neutralzalze befähigt, die Wasseraufnahme durch das Stärkekorn zu verändern. Es war daher auch ein Einfluß auf die zeitliche Viskositätsänderung der Stärkelösung nicht unwahrscheinlich. Da die im Rahmen dieser Arbeit veröffentlichten Messungen zunächst nur eine allgemeine Orientierung über die Alterungserscheinungen bezweckten, wählten wir aus der großen Menge der nachgewiesenermaßen die Quellung beeinflussenden Salze nur ein quellungförderndes, NH_4CNS (letzteres besonders wegen der bekannten großen Neigung zur Komplexbildung) und ein quellunghemmendes $(NH_4)_2SO_4$ aus. In der Versuchsanordnung lehnten wir uns ganz an die bei der Untersuchung der Säure- und Laugenwirkung gebrauchte an, nur verwendeten wir etwas höhere Salzkonzentrationen (bis $5 \cdot 10^{-1}$ n), das ist jener Sättigungsgrad, in dem bereits eine Aenderung der Quellung beobachtet werden konnte, und jenes Konzentrationsgebiet, in dem die Bildung von Adsorptionskomplexen bereits durch einen Anstieg der Quellungstemperatur verfolgt werden konnte.

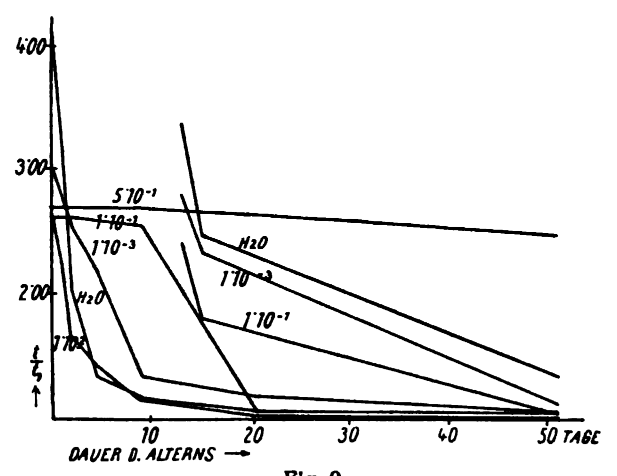


Fig. 9
Einfluß von $(NH_4)_2SO_4$ auf die Viskosität.

Tabelle VIII

Einfluß von $(NH_4)_2\,SO_4$.

Versuchsanordnung wie in Tabelle 3 angegeben. Wasserwert des Viskosimeters $\frac{238}{5}$ Sek. $T = 25^0$.

H_2O		Normalkonzentrationen von $(NH_4)_2\,SO_4$													
		1 . 10^{-3}		1 . 10^{-2}		1 . 10^{-1}		5 . 10^{-1}		O		1 . 10^{-3}		1 . 10^{-1}	
Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t^1}$	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$
27 M.	4,10	35 M.	3,02	42 M.	2,66	52 M.	2,60	57 M.	2,68						
1 St. 40 M.	3,86	1 St. 47 M.	2,96	1 St. 53 M.	2,60	1 St. 55 M.	2,60								
21 St. 30 M.	3,17	21 St. 50 M.	2,79	22 St.	2,22	22 St. 5 M.	2,60	22 St. 10 M.	2,68						
52 St.	2,02	52 St.	2,54	52 St.	1,65	52 St.	2,60	52 St.	2,68						
4 T.	1,36	4 T.	2,18	4 T.	1,42	4 T.	2,58	4 T.	2,68						
9 T.	1,17	9 T.	1,34	9 T.	1,16	9 T.	2.54	9 T.	2,68						
										Am 14. T.	3,36	Am 14. T.	2,79	Am 14. T.	2,42
										Am 16. T.	2,46	Am 16. T.	2,35	Am 16. T.	1,80
20 T.	1,06	20 T.	1,19	20 T.	1,03	20 T.	1,07	20 T.	2,62						
51 T.	1,06	51 T.	1,06	51 T.	1,03	51 T.	1,07	51 T.	2,48	51 T.	1,34	51 T.	1,13	51 T.	1,04

Tabelle IX
Einfluß von NH_4CNS.
Versuchsanordnung wie in Tabelle 7 angegeben.

H_2O		Normalkonzentrationen von NH_4CNS							
		1 . 10^{-3}		1 . 10^{-2}		1 . 10^{-1}		5 . 10^{-1}	
Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$	Dauer des Alterns	$\frac{t}{t_1}$
35 M.	4,00	45 M.	3,26	50 M.	2,86	1 St.	2,87	1 St. 10 M.	3,05
15 St. 35 M.	3,22	15 St. 45 M.	3,09	16 St.	2,68	16 St. 10 M.	1,89	16 St. 20 M.	1,96
40 St.	1,81	40 St.	2,65	40 St.	1,55	40 St.	1,35	40 St.	1,28
11 T.	1,22	11 T.	1,66	11 T.	1,13	11 T.	1,18	11 T.	1,10

Die Einflüsse der genannten beiden Salze auf die innere Reibung und deren zeitliche Veränderung folgen aus den Zusammenstellungen in Tabelle VIII und IX und den Fig. 9, 10 und 11.

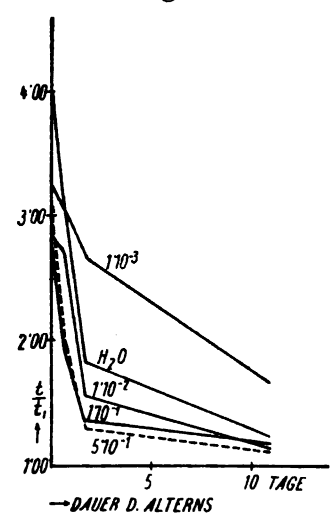


Fig. 10
Einfluß von NH_4CNS auf die Viskosität.

Trotz der sonst so verschiedenen Wirkung der beiden Salze zeigt sich in der ersten Zeit eine völlige Analogie ihrer Einflüsse: eine starke Abnahme der inneren Reibung, die bei Ammoniumsulfat maxi-

mal 37 Proz. bei Ammoniumrhodanid 27 Proz. beträgt. Dieser Viskositätsabfall erfolgt in den Salzkonzentrationen bis $1 . 10^{-1}$ n. und weicht dann einer schwachen Zunahme der Zähigkeit.

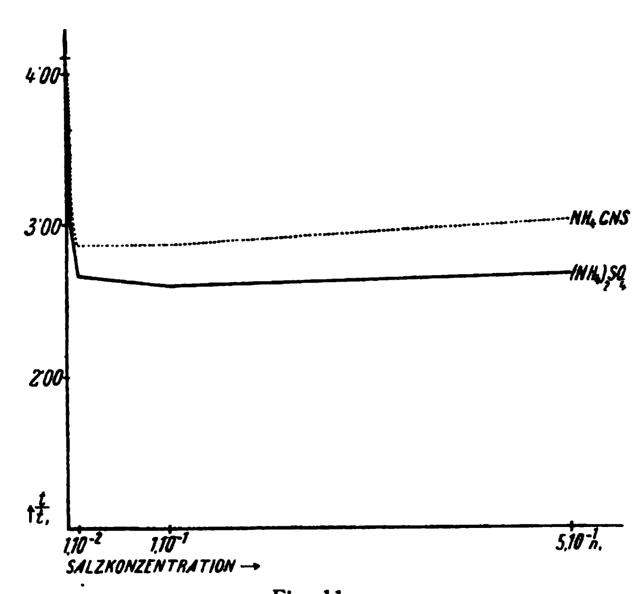


Fig. 11

Anfängliche Reibungsänderung durch Salze.

Der geringfügige Anstieg in höheren Salzkonzentrationen findet seine Erklärung darin, daß diese allein schon ausreichend sind, um bei gleichbleibender innerer Reibung der Stärke die beobachtete Steigerung der Viskosität hervorzurufen. Es beträgt ja die spezifische Zähigkeit einer $1{,}25 . 10^{-1}$ n. Ammoniumsulfatlösung bei 25° C 1,0148 die einer halbnormalen 1,0552.

Wesentlich verschieden aber ist die Veränderung der Alterungserscheinungen durch die beiden untersuchten Salze. Beim Ammoniumsulfat zeigen die Stärke-Salzmischungen bis zu einer hundertstelnormalen Salzkonzentration einen Reibungsabfall, ähnlich dem der rein wässerigen Stärkelösung; die zehntelnormale Salz-Stärke aber behält ihre anfangs erhaltene Viskosität neun Tage, die halbnormale gar 50 Tage lang fast ungeschwächt bei.

In älteren Stärkelösungen variiert der Salzeinfluß ähnlich wie Säure und Laugenwirkung.

Beim Rhodanammonium hingegen geht die stabilisierende Wirkung des Salzes durch ein Maximum (bei $1 . 10^{-3}$ n.), indem höhere Salz-

konzentrationen die Geschwindigkeit der Viskositätsabnahme bedeutend erhöhen.

Versuchen wir unsere Versuchsergebnisse mit den Beobachtungen L. Maquenne's und E. Fouard's in Beziehung zu bringen, so erscheint es außer Zweifel, daß die von uns studierte Veränderung der Stärkelösungen mit der Maquenne'schen Retrogradation identisch ist. Nur besaßen wir in der Bestimmung der inneren Reibung ein viel empfindlicheres und leichter zu handhabendes Mittel, um die im Kleister erfolgenden Veränderungen aufzudecken, als L. Maquenne, der die Retrogradation durch Messung der bei der Verzuckerung der Stärke durch Malz zurückbleibenden „Amylozellulose" studierte. Um einen besseren Ueberblick über die Maquenne'schen Ergebnisse zu gewinnen, haben wir seine bei der Retrogradation in salzsaurer Lösung erhaltenen Mengen der hochkondensierten Amylosen in ähnlicher Weise graphisch verwertet, wie unsere $\frac{t}{t_1}$-Werte, und erhielten so die folgende Figur:

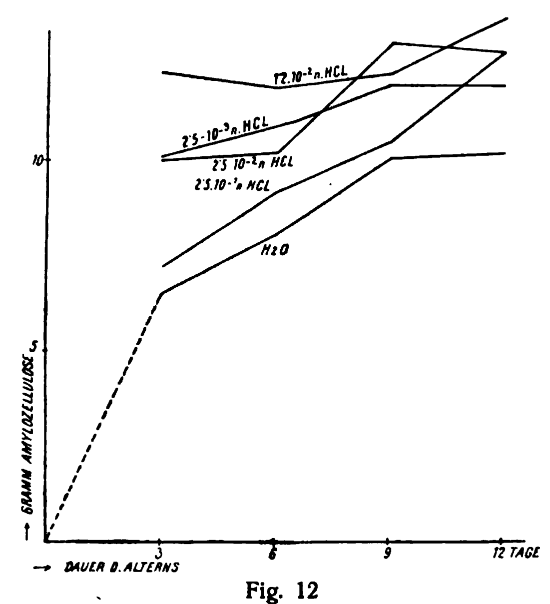


Fig. 12

Die Mengen der in verschieden stark saurer Lösung gebildeten Amylozellulose.

Sie zeigt zur Genüge, daß die Reibungsabnahme antibat ist mit der Menge der „Amylozellulose", so daß eine Kurve mit den Werten (a — Amylozellulose) fast ganz den Verlauf unserer Viskositätskurven aufweist. Die Anfangsmengen der „Amylozellulose" wurden bei diesen

Versuchen von L. Maquenne nicht bestimmt, doch folgt aus seinem in der ersten der Retrogradation gewidmeten Mitteilung[1]) angegebenen Versuch, daß jene in ganz frischem Kleister so gut wie gar nicht vorhanden ist. Wir dürfen daher den Anfangsteil der die Retrogradation in wässeriger Lösung anzeigenden Kurve ohne großen Fehler in den Koordinatenanfangspunkt verlegen, wodurch die Analogie der Reibungs- und Retrogradationskurven noch viel deutlicher wird. Auch bei der Bildung der „Amylozellulose" geht die Säurewirkung durch ein Maximum, welches allerdings viel höher liegt ($1{,}2 . 10^{-2}$ n.), als bei der Viskositätsänderung.

Ein ähnlicher Parallelismus ist auch zwischen der von L. Maquenne[2]) und von uns beobachteten Laugenwirkung zu finden. Es ist für uns von größtem theoretischen Interesse, daß eine $1 . 10^{-3}$ n. KOH die in fünf Tagen gebildete Menge der Amylozellulose fast auf das Doppelte der in wässeriger Lösung gebildeten Menge steigert. In einer 0,1 normalen Kalilauge bleibt hingegen die Amylozellulosebildung während der gleichen Zeit gänzlich aus. Es ist sehr schade, daß keine Untersuchung darüber vorliegt, ob sofort nach Laugen- oder Säurezusatz auch bereits eine Verschiedenheit des „Amylozellulosen"-Gehaltes festzustellen sei. Es ist allerdings später von L. Maquenne und E. Roux[3]) in der Untersuchung über die Aktivierung der Amylose durch Säuren diese Frage unbewußt gestreift worden, ohne daß bei dieser Gelegenheit die experimentellen Beobachtungen nach dieser Richtung hin ausgedehnt worden wären. Von den beiden von E. Fouard beschriebenen Stärkefällungen entspricht im Hinblick auf die Beeinflußbarkeit durch Elektrolyte wohl eher die spontane Gelatinierung der kolloiden Lösung als die körnige Umwandlung der filtrierten Stärke der Maquenne'schen Retrogradation. Die letztgenannte körnige Umbildung wäre unserer Erfahrung nach nur mit der Retrogradation der „künstlichen" Stärke vergleichbar.

Die Beobachtungen E. Fouard's, der die Geschwindigkeit der Gelatinierung an der makroskopischen Aenderung der 5prozentigen Stärkelösungen schätzte, stehen mit den experimentellen Ergebnissen L. Maquenne's im Einklang. Für uns sind sie wertvoll, da aus ihnen die Tatsache folgt, daß alle starken Säuren in gleicher Ionenkonzentration gleiche Wirkungen entfalten, ebensogut wie Basen mit gleicher OH-Ionenkonzentration die gleiche Verzögerung der Gela-

1) Maquenne, L. C. r. **137,** 88 (1903).
2) Maquenne, L. C. r. **137,** 1266 (1903).
3) Compt. rend. **142,** 124 (1906).

tinierung hervorbringen. Im wesentlichen ist die Fouard'sche Gelatinierung mit dem von uns studierten Altern der Stärke vergleichbar, wenn auch seine Stärke durch die Vorbehandlung mit Säure etwas verändert worden war. Daß er während der Gelatinierung eine Abnahme der Beweglichkeit beobachtete, mag vielleicht seinen Grund in der hohen Kolloidkonzentration (8 — 10 %) haben, bei der die beginnende Entmischung zu einem innigeren „Verkleben" der dispersen Phase Anlaß geben kann.

Die Angaben, daß die körnige Umbildung der durch eine Kollodiummembran filtrierten Stärke von keiner Viskositätsänderung begleitet und durch Säuren nicht beeinflußt wird, steht im Einklang mit unseren an der nach G. Malfitano und A. N. Moschkoff[1]) entaschten Stärke gesammelten Erfahrungen.

Letztere zeigt überhaupt keine wesentlich größere Viskosität als eine Kristalloidlösung, verändert zeitlich die innere Reibung nicht und wird durch Säuren und Salze — soweit die bisherigen, noch nicht abgeschlossenen Versuche zeigen — weder leichter noch schwerer beweglich.

Mit den Versuchen von J. Wolff und A. Fernbach sind unsere Messungen nur zum Teil vergleichbar. Die genannten Autoren studierten bekanntlich die Zähigkeit von Stärkelösungen, die bei Gegenwart verschiedener Agenzien bereitet wurden. Wir bereiteten die Lösung immer mit destilliertem Wasser und setzten erst dann verschiedene Elektrolyte zu. Dessenungeachtet stimmen die Hauptergebnisse der genannten Forscher mit unseren Bestimmungen überein: Erniedrigung der inneren Reibung durch Säuren und Erhöhung derselben durch Basen. Die feineren Details, sowie die Wirkung der Neutralsalze konnten freilich bei der Unzulänglichkeit der Methode dieser Autoren nicht zum Ausdruck kommen.

Die innere Reibung von Lyokolloiden zeigt uns, wie aus den Untersuchungen am Eiweiß zur Genüge bekannt ist, die Stärke der Hydratation der dispersen Phase an (Wo. Pauli)[2]). Wenn sich die Zähigkeit der Stärkelösungen durch Zusatz verschiedener Agenzien verändert, so dürfen wir darin den Hinweis auf einen Wechsel des Hydratationsgrades respektive des lyophilen Charakters unseres Kolloids erblicken.

---

[1]) L. c.
[2]) L. c.

Da man, wie die Untersuchungen Wo. Pauli's am Eiweiß zeigten, aus der Veränderung des lyophilen Charakters sehr weitgehende Schlüsse auf den physiko-chemischen Zustand des Proteins und wohl auch anderer mit Säure- oder Basencharakter ausgezeichneter Kolloide ziehen kann, war es für uns sehr wertvoll, die mit Hilfe der Viskosität gewonnenen Erfahrungen auf anderem Wege zu kontrollieren.

Ein Mittel hierzu schien uns in der Alkoholfällbarkeit der Stärkelösungen gegeben. Die Ausfällung einer Substanz aus ihrer wässerigen Lösung durch Alkohol basiert ja zum großen Teil darauf, daß ein Teil des Wassers durch den Alkohol der Wirkungssphäre der dispersen Phase entzogen und diese dadurch in eine unstabilere Form gebracht wird. Natürlicherweise gilt dies nur so lange, als der Alkohol mit der gelösten Substanz nicht in Reaktion tritt. Solange aber eine derartige Reaktion nicht Platz greift oder zu mindestens nicht in den Vordergrund tritt, repräsentiert die Alkoholfällung ein bequemes Mittel, um den Grad der Hydrophilie der gelösten Substanz zu prüfen.

In der Ausführung der Versuche schlossen wir uns im wesentlichen an die für das Eiweiß ausgearbeitete Methodik (Wo. Pauli) an.

Es wurde eine 2prozentige Stärkelösung zunächst mit Wasser oder der passenden Elektrolytlösung auf ein Prozent verdünnt, dann 96% Alkohol zugesetzt und durchgemischt. Um über die feinsten Trübungen orientiert zu sein, betrachteten wir die ganze Serie von Versuchsgefäßen im dunklen Zimmer unter Benützung einer Soffitenbeleuchtung und konnten, namentlich durch Vergleich mit unserer Mastixskala, sehr leicht die feinsten Unterschiede in den Trübungen aufdecken.

Es kam uns bei diesen Versuchen vor allem darauf an, eventuelle Verschiedenheiten in der Alkoholfällbarkeit der Stärke bei Gegenwart von Säuren und Basen aufzudecken.

Alle in dieser Richtung ausgeführten Versuche zeigten, wie wir dies in einer besonderen Mitteilung ausführlicher dartun werden, eine vollkommene Analogie der Viskosität und Alkoholfällbarkeit: Säuren erniedrigen die innere Reibung und erhöhen die Alkoholfällbarkeit, die Basen bewirken das Gegenteil.

—

Theoretischer Teil.

Die Retrogradation der Stärke repräsentiert nur einen Spezialfall einer unter den Lyokolloiden sehr verbreiteten Erscheinung, des Alterns, das namentlich in elektrolytfreier Lösung zur Ausflockung selbst der am stärksten hydrophilen organischen Kolloide führen kann. Die Abscheidung des Globulins aus salzarmer Lösung ist ja hinlänglich bekannt. Aber auch das höchst gereinigte, bisher für lösungsstabil gehaltene salzfreie Serumalbumin unterliegt nach neuesten Beobachtungen im hiesigen Institute einem ähnlichen Alterungsprozesse; die Lösungen trüben sich mit der Zeit und scheiden das Eiweiß nahezu vollständig in Flocken ab (Wo. Pauli). Eine derartige Entmischung der Kolloidlösung tritt ferner in sehr augenfälliger Weise bei sehr reiner Gelatine ein[1]), eine Erscheinung, die wir in unserem Institute regelmäßig beobachten können, und die namentlich in der Untersuchung über die Schutzwirkungen der Eiweißlösungen (Wo. Pauli und L. Flecker)[2]) besonders berücksichtigt werden mußte.

Eine systematische Untersuchung dieses Phänomens lag jedoch unseres Wissens bisher nicht vor, so daß die an der Stärke durchgeführten Studien möglicherweise auch für das Verständnis des Alterns der anderen Kolloide brauchbare Erkenntnisse liefern könnten.

Unsere Untersuchungen lassen mit aller Klarheit erkennen, daß sich in der Stärkelösung vom Augenblicke ihrer Fertigstellung an ein kontinuierlicher Dehydratationsprozeß abspielt, der an seinem Ende durch eine mehr oder weniger ausgiebige Flockung gekennzeichnet ist. Hand in Hand mit dieser Dehydratisierung geht nun jene Veränderung der gelösten Stärke vor sich, die zur Bildung einer durch Jod nicht färbbaren und durch Malz nicht verzuckerbaren Stärkeform, der „Amylozellulose", führt. Wir kämen durch diese Beobachtungen wiederum der alten Ansicht A. Meyer's[3]) näher, der in der α-Amylose (Amylozellulose) ein Anhydrid der β-Amylose erblickt. Auch L. Maquenne neigt in seiner ersten Mitteilung über die Retrogradation der Stärke[4]) zur Annahme, daß das dabei entstehende Produkt laktonartige Bindungen enthält, die durch Wasseraustritt aus dem ursprünglichen Mo-

---

[1]) Ch. Dhéré und M. Gorgolewski, Compt. rend. **150**, 934 (1910).
[2]) Biochem. Zeitschr. **41**, 461 (1912).
[3]) A. Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner. (Jena 1895.)
[4]) Compt. rend. **137**, 88 (1903).

lekül entstehen. Zu so weitgehenden Schlüssen sind wir freilich auf Grund der Viskositätsbestimmungen nicht berechtigt, da letztere wohl kaum etwas über den Wandel des „Konstitutionswassers" auszusagen ermöglichen. Beachtenswert ist aber der nun experimentell erwiesene Abgang des Wassers während der Retrogradation (Amylozellulose-Bildung). Es gibt dafür allerdings eine doppelte Deutung. Vom Standpunkte der Maquenne'schen „Amylopektin"-Theorie müßten wir annehmen, daß nur diesem die große Viskosität zuzuschreiben ist, daß dieses also für den Abfall der inneren Reibung verantwortlich gemacht werden muß; mit anderen Worten, daß die Retrogradation ein Prozeß ist, der sich gerade an dem „Amylopektin" abspielt. Zu dieser Ansicht kam auch tatsächlich F. Bottazzi in seiner mit C. Victorow[1]) publizierten Arbeit, während Z. Gatin-Grużewska nur an ein Mitgerissenwerden des „Amylopektins" durch die ausfallenden Amylosen glaubt. In beiden Fällen müßte sich das „Amylopektin" im Koagulum befinden und durch Lösen desselben wieder in Lösung gebracht werden können. Es gelingt tatsächlich durch passendes Erhitzen die ausgeflockte Stärke wieder zu lösen, doch bleibt nach unseren Beobachtungen die Viskosität auf dem gleichen niedrigen Werte, den sie vor dem Wiederlösen hatte. Da das „Amylopektin" aber gerade durch seine Viskosität charakterisiert ist, müßten wir annehmen, daß es nicht etwa während der Retrogradation ausflockt oder mitgerissen wird, sondern, daß es während dieses Vorganges irreversibel verändert wird. Es ist schwer zu sagen, welcher Art dieser Prozeß wäre. Am ehesten könnte man noch an eine Anhydridbildung innerhalb des Moleküls denken, die zugleich von einer durch die Viskosität meßbaren Dehydratisierung begleitet wäre. Dann verhielte sich aber das anfangs in Lösung befindliche „Amylopektin" zu dem im alten Kleister vorhandenen Stoff wie das Hydrat zum Anhydrid, also etwa wie A. Meyer's β-Amylose zur α-Amylose. Freilich stehen die „gefundenen" Mengen des „Amylopektins" mit einer solchen Annahme in krassem Widerspruch.

Eine zweite Möglichkeit wäre die, daß an der Bildung der viskosen Lösung der Hauptanteil der gesamten Stärkesubstanz beteiligt ist, die, in der frischen Lösung eben stark hydratisiert, in diesem Zustande die blaue Jodfarbe liefert und von Malz verzuckert wird, während des Alterns jedoch durch Dehydratation verändert wird.

[1]) L. c.

E. Fouard[1]) beobachtete während des Alterns einer echten Stärkelösung einen Anstieg der spezifischen Drehung derselben und glaubte die Ursache dieses Phänomens in einer Polymerisation der gelösten Substanz erblicken zu dürfen. Umgekehrt zeigen seine Versuche über die Filtration der nach J. Wolff und A. Fernbach entaschten Stärke durch Kollodium, daß während des Alterns der gelatinierbaren Stärkelösung[2]) in bestimmten Zeiträumen immer konzentriertere Filtrate resultieren, ein Umstand, der auf eine Steigerung des Dispersitätsgrades hinweist. Allerdings findet E. Fouard in der gleichen Arbeit, daß bei einer über große Zwischenräume ausgedehnten Filtration die Filtrate immer verdünnter werden und deren spezifische Drehung kleiner. Auch berichtet er gelegentlich, daß die alternde Flüssigkeit ihre Beweglichkeit verliert. Die zwei letzteren Umstände haben unseres Erachtens ihren Grund in der großen Stärkekonzentration, mit der E. Fouard gearbeitet hat.

Unsere Viskositätsmessungen lassen es jedenfalls fraglich erscheinen, ob die spontane Gelatinierung der Stärke wirklich eine Umkehrung der Fouard'schen „spontanen Lösung" bildet. Wir dürfen daran festhalten, daß die kolloide Stärkelösung ein Zweiphasengebilde ist, bei dem wegen ihres anfangs enorm hydrophilen Charakters die disperse Phase aus hochgequollenen Stärketeilchen besteht, die in den geringeren Stärkekonzentrationen, an welchen die verschiedenen Beobachtungen ausgeführt wurden, jedenfalls in einer beträchtlichen Wassermenge verteilt sind. Während des Alterns laufen zum mindestens zwei Prozesse nebeneinander her: eine Dehydratation der gelösten Teilchen und eine Agglutination derselben. Der erste der beiden Vorgänge verursacht die Abnahme der inneren Reibung und eine Verkleinerung des Teilchendurchmessers (infolge Abgabe des Hydratationswassers); der zweite aber kann bei höheren Stärkekonzentrationen zu einem gegenseitigen Verkleben der Partikelchen und dadurch zu einer Versteifung der Lösung führen, bei niedrigen hingegen nur zu einer Ausflockung Veranlassung geben; in beiden Fällen würde infolge der Agglutination der Dispersionsgrad sinken.

Durch Interferenz der beiden Prozesse können alle jene Erscheinungen zustande kommen, die als spontane Gelatinierung, spontane Lösung, Retrogradation, Koagulation usw. beschrieben worden sind. Bei konzentrierten Lösungen genügt die Nähe der allmählich dehy-

1) Compt. rend. L'état colloïdal etc. 57.
2) Compt. rend. **147**, 931 (1908).

dratisierenden Teilchen, um zu einem gegenseitigen Verkleben[1]) zu führen, wodurch unter Umständen die Viskosität der Lösung wächst und die Menge des freien, durch Kollodium filtrierbaren Anteiles abnehmen könnte. Je verdünnter aber die Lösung ist, desto geringer werden die Chancen für die Bildung einer Scheingallerte. Wenn hierbei die Dehydratisierung rascher fortschreitet als die durch Agglutination bedingte Teilchenvergrößerung wächst, könnte während des Alterns unter Umständen der filtrierbare Anteil der Stärke steigen.

Dies wurde eben von E. Fouard[2]) festgestellt und im Sinne einer „spontanen Lösung" gedeutet. Bei genügend großer Verdünnung der Lösung dürfte es nur zur Assoziation einzelner Partikelchen kommen, die dadurch in das Gebiet des mikroskopisch Sichtbaren gerückt werden und schließlich als Niederschlag zutage treten.

Wenn wir unsere Messungen durch die in letzter Zeit veröffentlichten Beobachtungen W. Harrison's[3]) ergänzen, so erscheint das Gebiet vom ersten Aufquellen des Stärkekorns bis zur Bildung der Lösung und dem Entstehen der „künstlichen Stärke" (L. Maquenne) resp. der „echt löslichen Stärke" (E. Fouard) hinsichtlich der Veränderung des Hydratationsgrades ziemlich durchgearbeitet. W. Harrison sieht im Volumen der Stärkekörner ein direktes Maß für die Viskosität; es ermöglicht uns aber auch, wie wir hinzufügen möchten, den Grad der Hydratation abzuschätzen.

So steigt, wie wir aus unveröffentlichten Versuchen mit R. Böhm entnehmen, die Wasseraufnahme durch das Stärkekorn anfangs außerordentlich langsam, um dann bei der Quellungstemperatur sehr rasch zu einer Veränderung im Aussehen der Stärkekörner zu führen. Nach W. Harrison nimmt nun durch dauerndes Erhitzen der Stärke mit Wasser auf 100° die Viskosität zunächst zu und erreicht nach zwanzig Minuten ihr Maximum (Bildung der ersten Scheingallerte durch Verkleben der gequollenen Körner). Von da an sinkt die innere Reibung infolge feinerer Verteilung der in Lösung gehenden Stärke. Mit Zunahme der Temperatur sinkt die Viskosität weiter. Nach dem Abkühlen der Lösung aber kann es entweder zu einem zweiten gallertigen Zustande kommen (konzentrierte Lösungen), oder die Stärkelösung wird

---

[1]) Ueber die Verwandtschaft dieser Agglutination und Kristallisation vergl. P. P. von Weimarn und Wo. Pauli, Fortschr. d. naturw. Forschung; R. Zsigmondy und W. Bachmann, Koll.-Zeitschr. **11**, 145 (1912).

[2]) Compt. rend. **146**, 978 (1908).

[3]) Journ. of the Society of Dyers and Colourists. April 1911.

ganz dünnflüssig und flockt partiell aus (verdünnte Lösungen). Die Rückkehr in den Anfangszustand, wie von L. Maquenne u. a. angenommen wurde, ist dieses Ausflocken aber nicht, denn die „künstliche Stärke" läßt sich nicht so ohne weiteres in jenen Grad der Hydratation bringen, wie ihn das native Stärkekorn besitzt. Wir kommen dadurch zur Frage, ob irgendein anderer Prozeß neben der Retrogradation nachweisbar wäre, der sie begleitet oder mitbedingt. Da alle Beobachtungen dafür sprechen, daß im ganzen Verhalten der Stärke der Elektrolytgehalt eine führende Rolle spielt, versuchten wir durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit während des Alterns Veränderungen im Elektrolytgehalte der Stärkelösung aufzudecken, ähnlich wie dies E. Fouard bei der körnigen Umbildung seiner filtrierten Stärke beobachtete.

Wir bereiteten hierzu eine einprozentige Stärkelösung, ließen sie in einem sorgfältigst ausgedämpften paraffinierten Glasgefäße altern und bestimmten in verschiedenen Intervallen die Viskosität und die elektrische Leitfähigkeit der Lösung. Die Resultate enthält Tabelle X und Figur 13.

Tabelle X

Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit während des Alterns einer wässerigen Stärkelösung.

Eine einprozentige Stärkelösung wurde bei 25° altern gelassen und zeitweise Proben zur Bestimmung der Viskosität und der elektrischen Leitfähigkeit entnommen.

Dauer des Alterns, Tage	0	1	2	3	6	15	29	51	90
$\frac{t}{t_1}$	5.96	5.48	5.12	4.64	3.72	2.30	1.72	1.42	1.16
$\frac{a}{1000-a}$ [1]	0.202	0.222	0.233	0.246	0.258	0.272	0.288	0.322	0.375

Es folgt aus diesem Versuche die wichtige Tatsache, daß in dem Maße, wie die Viskosität sinkt, die Leitfähigkeit ansteigt. Zu einem analogen Ergebnis kam auch E. Fouard[2]). Da an ein Herauslösen der Elektrolyte aus der Gefäßwand nicht zu denken ist, bleibt außer der Querschnittsvergrößerung der leitenden Masse beim Koagulieren des Kolloids für

[1]) Das Verhältnis der Abstände auf der Meßbrücke bei 1000 Ohm Vergleichswiderstand. Die Kapazität des Meßgefäßes betrug 0.192.

[2]) Compt. rend. 146, 978 (1908).

die Erklärung dieses Anstieges nur die Annahme übrig, daß Elektrolyte, die ursprünglich an die Stärke gebunden waren, während des Alterns sich von derselben loslösen und eine viel größere Wanderungsgeschwindigkeit zeigen als gepaart mit der Stärke. (E. Fouard beobachtete an seiner Stärkelösung dabei auch einen Anstieg der Azidität.)

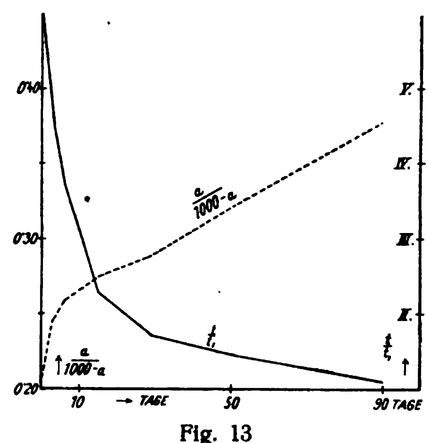


Fig. 13

Veränderung der Viskosität und der Leitfähigkeit während des Alterns.

(Die punktierte Kurve entspricht der Leitfähigkeit, die ausgezogene der Viskosität. Der Maßstab für die Werte $\frac{t}{t_1}$ ist mit lateinischen Ziffern, der für den Quotienten $\frac{a}{1000-a}$ mit arabischen versehen).

Aus dieser Tatsache würde weiter folgen, daß die Fähigkeit, viskose Lösungen zu bilden, einem bestimmten Komplex zwischen Stärke und Elektrolyt zukommen müsse, der während des Alterns unter Abgabe des Elektrolyts verändert wird und durch bloßes Erhitzen der Bestandteile in den gegebenen Mengenverhältnissen nicht restituiert werden kann.

Einige Vermutungen darüber, welcher Art dieser Komplex sei, ergeben sich aus den Einflüssen der Säuren und Basen auf die Viskosität und das Altern der Stärkelösungen. Wir fanden einen momentanen Abfall der inneren Reibung durch Zusatz von verschieden konzentrierter Salzsäure, wobei die kleinsten Säuremengen besonders wirksam waren. Laugen zeigten eine sehr komplizierte Wirkung: eine geringfügige, nahezu innerhalb der Fehlergrenze liegende Viskositätserhöhung, einen folgenden Abfall und einen abermaligen ganz enormen Zähigkeitsanstieg. Dieser Einfluß von Säuren und Basen

ließe sich ohne weiteres durch die wiederholt aufgetauchte Annahme erklären, daß der Stärke der physikochemische Charakter einer Säure zukommt. In diesem Falle könnte man unter Benutzung der Pauli'schen Theorie über die Hydratationsveränderungen beim Uebergang des ionischen Eiweißes in elektrisch neutrale Teilchen annehmen, daß auch bei anderen kolloide Ionen bildenden Substanzen [1]), also auch bei der Stärke, ein ähnlicher Wandel im Hydratationszustande durch Veränderung der Ionisation bewirkt werden könnte.

Nun zeigt tatsächlich die natürliche Stärke eine schwach saure Reaktion, die bedeutend ansteigt, wenn man das Rohprodukt mit HCl nach J. Wolff und A. Fernbach behandelt (E. Fouard)[2]). Nach einer solchen Behandlung ist es ein Leichtes, einen großen Teil der in der Stärke anwesenden Kationen durch Waschen mit Wasser zu entfernen, während dies ohne Vorbehandlung mit Säure nicht gut möglich ist. Der Phosphor aber bleibt auch nach der Säurebehandlung fest mit der Stärkesubstanz verbunden. Die so erhaltenen Stärkelösungen zeigen verschiedene Azidität gegenüber Phenolphtalein und Methylorange (E. Fouard)[3]). Wie bereits erwähnt, steigt während der körnigen Umbildung nach E. Fouard die titrierbare Säure der Lösung. Die kolloide Stärke zeigt ferner enorme Säure- und Basenempfindlichkeit und ausgesprochen anodische Wanderung (E. Fouard[4]), F. Bottazzi)[5]). Dagegen ist, wie wir fanden, die nach G. Malfitano und A. Moschkoff bereitete aschefreie Stärke nicht zähe und gegen Säuren unempfindlich (M. Samec l. c.); die „Amylosen" (d. i. der „echte Lösungen" bildende Bestandteil der Stärke) wandern nach F. Bottazzi und C. Victorow[6]) aber im elektrischen Felde nicht, genau so wenig wie die von E. Fouard mittels Filtration durch Kollodium dargestellte Stärke.

Aus all dem scheint uns ein Hinweis darauf gegeben, daß der saure Charakter der Stärke durch Paarung derselben mit Phosphorsäure zustande kommt, vielleicht in der Art, wie G. Malfitano[7]) es angenommen hat.

---

[1]) Vgl. Samec, M., l. c.

[2]) Compt. rend. 144, 501 (1907); vgl. auch E. Demoussy, Compt. rend. 142, 933 (1906) und Suida, W., Monatsh. f. Chemie, 25, 1107 (1904).

[3]) Compt. rend. 144, 501 (1907).

[4]) L'état colloidal 40.

[5]) Atti, R., Accad. dei Lincei [5] 18, II, 87 (1909).

[6]) L. c.

[7]) Compt. rend. 143, 400 (1906).

So kann man bis auf weiteres der Vermutung Raum geben, daß in der natürlichen Stärke entweder ein Teil oder die ganze „Stärke"-Substanz als eine Vereinigung des Kohlehydrats mit Phosphorsäure existiere, derart, daß letztere ihren sauren Charakter zum Teil beibehalten hat und der ganze Komplex durch ihre Vermittlung mit Kationen unter Salzbildung reagieren kann. In Anlehnung an die von G. Malfitano gebrauchte Formel, wäre der in Frage stehende Komplex gegeben durch den Ausdruck

$$(C_6H_{10}O_5)_n \cdot (PO_4)_y \cdot K_x$$

wobei K ein beliebiges Kation vorstellen soll. Durch andauerndes Behandeln mit Wasser könnte neben dem Entfernen der der Stärke weniger fest anhaftenden Salze durch partielle Hydrolyse sehr wohl auch ein Teil der Kationen dieses Komplexes z. B. stufenweise nach der Gleichung

$$(C_6H_{10}O_5)_n(PO_4)_yK_x + H_2O = (C_6H_{10}O_5)_n(PO_4)_y \begin{matrix} H \\ K_{x-1} \end{matrix} + KOH$$

entfernt werden, und so die Azidität steigen.

Allerdings ist der durch reines Wasser entfernbare Anteil von Kationen klein, so daß der Hauptanteil derselben fester gebunden erscheint. Es muß dahingestellt bleiben, ob dieses Verhalten in dem Vorhandensein einer mehrbasischen Säure von weit auseinander liegenden Dissoziationskonstanten der einzelnen Wasserstoffionen zu begründen ist.

Viel leichter lassen sich die Kationen durch Vorbehandlung mit einer starken Säure (nach J. Wolff und A. Fernbach) entfernen, wobei die Phosphorsäure fast vollständig an die Stärke gebunden bleibt. Das Schema hierfür ist durch die folgende Gleichung gegeben:

$$(C_6H_{10}O_5)_n(PO_4)_yK_x + x\ HCl = (C_6H_{10}O_5)_n(PO_4)_yH_x + x\ KCl,$$

wonach bei genügender „Stärke" der Säure so gut wie alle basischen Anteile entfernt werden könnten.

Diese „Amylophosphorsäure" resp. die Salze wären die Träger der hohen inneren Reibung. Während des Alterns könnte dann vielleicht neben anderen verlaufenden Prozessen eine Spaltung in das Kohlehydrat und Phosphorsäure resp. Phosphat erfolgen, wodurch der stark hydrophile Charakter verloren ginge, und eine inulinähnliche Substanz resultierte neben einer bestimmten Menge von Elektrolyten. Ueber die nähere Art einer derartigen Abspaltung der sonst so fest anhaftenden Phosphorsäure läßt sich heute noch nichts aussagen. Die hier entwickelte, auf Grund des gesamten vorliegenden Beobachtungsmaterials plausibel erscheinende Annahme wäre sehr wohl im Stande die große

Empfindlichkeit der natürlichen Stärke bezüglich ihrer Viskosität Säuren und Basen gegenüber zu erklären.

Die von uns gebrauchte Stärke, die nicht mit Säure vorbehandelt war, wäre als ein „Amylo-phosphorsaures" Salz anzusehen, vielleicht zum Teil noch mit freien H-Ionen. Der Zusatz einer Säure würde zunächst die „Amylophosphorsäure" in Freiheit setzen und bei weiterem Säureüberschusse die Ionisation derselben zurückdrängen. Damit aber wäre der Abfall der Viskosität in ähnlicher Weise erklärt, wie Wo. Pauli es beim Eiweiß durchgeführt hatte. Bei Laugenzusatz müßte zunächst ein eventuell vorhandenes saures Salz gänzlich neutralisiert und dabei die Ionisation gesteigert werden (erster Anstieg der Viskosität); bei weiterem Laugenzusatz könnte die Ionisation zurückgedrängt werden (Abfall der inneren Reibung); eine größere Laugenkonzentration aber könnte eine Anlagerung der Lauge an anderer Stelle herbeiführen — vielleicht nach Art der Alkoholate im Sinne der organischen Chemie — wodurch neue enorm hydratisierte Komplexe gebildet werden[1]).

Das Verhalten beim Altern, mit anderen Worten, die Tendenz zur Dehydratation ist verschieden, je nachdem man es mit den amylophosphorsauren Salzen oder mit der freien Säure zu tun hat.

Neutrale Salze können einerseits durch Wechselsubstitution mit der Stärkesubstanz in Reaktion treten oder, wie jedes andere Kristalloid, durch Bildung von Adsorptionskomplexen den Hydratationsgrad und die Lösungsstabilität verändern.

Die Annahme einer in ihrer Ionisation durch Säuren und Laugen beeinflußbaren Substanz erklärt auch das eigentümliche Verhalten der Stärke im elektrischen Felde. Die natürliche Stärke wandert zur Anode; viel stärker ist diese Konvektion bei gereinigter Stärke, bei beiden aber hindert ein Ueberschuß einer Base oder Säure die elektrische Wanderung[2]). Es ist von großem Interesse, daß diese elektrische Entladung durch NaOH in den Konzentrationen von über $1.10^{-3}_{n.}$ (nach Passieren des von uns festgestellten Reibungsminimums) durch H_2SO_4 über $5.10^{-4}_{n.}$ (nach Beendigung des steilen Reibungsabfalls) bewirkt wird.

Die Annahme eines Stärkephosphorsäurekomplexes scheint uns vorläufig nicht nur mit keiner unserer Beobachtung im Widerspruche, sondern ist vor allem mit den beobachteten Zustandsänderungen der

[1]) Vgl. A. Rakowski, Koll.-Zeitschr. 11, 51 (1912).

[2]) F. Bottazzi und C. Victorow, l. c.



Stärkelösungen sehr gut vereinbar und bietet als Arbeitshypothese eine Reihe neuer Gesichtspunkte und Prüfungsmöglichkeiten, von denen aus wir die weitere Erforschung des immer noch dunklen Gebietes der Stärkechemie in Angriff genommen haben.

Zusammenfassung.

I. Das Altern einer Stärkelösung wird von einer sehr starken irreversiblen Viskositätsabnahme begleitet.

II. Die Endviskosität einer einprozentigen Lösung bewegt sich in den Grenzen der Viskositäten molekular-disperser Stoffe.

III. Die Geschwindigkeit der Viskositätsabnahme ist in verdünnten Lösungen größer als in konzentrierten und wird durch Bewegung der Flüssigkeit erhöht.

IV. Gleichzeitig mit der inneren Reibung ändert sich die Klarheit der Lösungen.

V. Salzsäure erniedrigt die anfängliche Zähigkeit der Stärkelösung, verlangsamt aber dann ihren weiteren Abfall (Stabilisierung).

VI. In verschiedenen Säurekonzentrationen erfolgt die Reibungsabnahme verschieden rasch. Die stabilisierende Wirkung der Säure geht durch ein Maximum mit zunehmender Säurekonzentration.

VII. Kalilauge erhöht in niedrigsten Konzentrationen die Viskosität, verringert sie in höheren, um über $1 . 10^{-3}$ n. einen enormen Anstieg der inneren Reibung hervorzurufen.

VIII. Die Reibungsabnahme erfolgt in alkalischen Lösungen bei jenen OH-Konzentrationen am trägsten, bei denen die Anfangsviskosität unter dem Wert der wässerigen Stärkelösung liegt.

IX. Von den Neutralsalzen erniedrigen sowohl das $(NH_4)_2 SO_4$ als auch das NH_4CNS die innere Reibung. Das $(NH_4)_2 SO_4$ bietet in größeren Sättigungsgraden einen ausgiebigen Schutz vor dem Reibungsverlust, das NH_4CNS nicht.

X. Mit zunehmendem Alter sinkt im allgemeinen die Empfindlichkeit der Stärkelösung gegen Elektrolytwirkungen.

XI. Während der Reibungsabnahme steigt die elektrische Leitfähigkeit.

XII. Ein Teil der Entaschungsvorgänge, ferner die beobachteten Elektrolytwirkungen, sowie die Veränderungen im Verhalten der Stärke im elektrischen Felde lassen sich durch Annahme eines ionisierenden Stärke-Phosphorsäure-Komplexes verständlich machen.

Wie erhält man eine dispersoide Lösung eines beliebigen Körpers?

(Eingegangen am 2. November 1912)

Von P. P. von Weimarn [St. Petersburg][1]).

I.

Wie erhält man eine dispersoide Lösung geringer Konzentration von einem beliebigen Körper?

In einer seiner Abhandlungen[2]) schreibt der offizielle[3]) Begründer der Lehre von den Kolloiden, Th. Graham: „Ich muß indessen hinzufügen, daß keine Lösung von Kieselsäure in Wasser, verdünnt oder konzentriert, irgend eine Neigung gezeigt hat, Kristalle abzusetzen, sondern immer beim Trocknen als ein kolloider, glasiger Hyalith erscheint. Die Bildung von Quarzkristallen bei niedriger Temperatur, wie man sie so häufig in der Natur findet, bleibt noch ein Geheimnis[4]). Ich kann mir nur denken, daß solche Kristalle auf eine unbegreiflich langsame Weise[4]) und aus Lösungen von Kieselsäure, die außerordentlich verdünnt[4]) sind, gebildet werden. Verdünnung schwächt ohne Zweifel den kolloiden Charakter von Substanzen[4]) und kann daher ihrer Tendenz zu kristallisieren Raum geben und sie zu entwickeln erlauben, besonders wo der einmal gebildete Kristall ganz unlöslich[4]) ist, wie beim Quarz."

---

[1]) Der Inhalt dieser Abhandlung wurde von mir in etwas veränderter, teilweise verkürzter, teilweise ausführlicherer Form auf der von mir aus Anlaß der 50 Jahre, die seit der Publikation der fundamentalen Arbeiten Th. Graham's verflossen sind, arrangierten Festsitzung im Berg-Institut (22. April 1912) vorgetragen (siehe auch Koll.-Zeitschr. **10**, 328 [1912]).

[2]) Zitiert nach R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide (Jena 1905), 40–41. Vergl. auch Wilh. Ostwald's Klassiker Nr. 179; Th Graham, Abhandlungen über Dialyse (herausgegeben von E. Jordis, Leipzig 1911), 70.

[3]) Ich sage „offiziell", denn es gibt noch viele nichtoffizielle Begründer, z. B. M. L. Frankenheim.

[4]) Mein Sperrdruck. P. P. v. W.

Aus diesem Zitat geht klar hervor, daß Th. Graham selbst sowohl dem Problem der Kristallisierbarkeit der Kolloide, als auch dem Problem der Gewinnung kristallinischer Körper im kolloiden Zustand ganz nahe war, hierbei kann man nicht umhin zu bemerken, daß der von Th. Graham angedeutete Weg zur Lösung vollständig richtig war.

Hätte Th. Graham diesen Weg erperimentell verfolgt oder hätte er nur seine Kenntnisse über die Unlöslichkeit der getrockneten Niederschläge der irreversiblen Kolloide und über den Mangel an Stabilität kolloider Lösungen bei bedeutender Konzentration mit den Ansichten M. L. Frankenheim's (1835) vereinigt, er hätte sicherlich die Allgemeinheit des kolloiden Zustandes der Materie feststellen und eine allgemeine Methode der Erhaltung kolloider Lösungen angeben können.

„Aber der Philosoph behält die Uebermacht", nach der treffenden Bemerkung von E. Jordis[1]), beim inneren Kampf zwischen dem sorgfältigen Beobachter und dem spekulierenden Philosophen.

Erst nach 45 Jahren wurden die Resultate dieser philosophischen Eroberung liquidiert.

Erst nach 45 Jahren verloren folgende Worte Th. Graham's[2]) ihre hypnotisierende Kraft:

„Es mag erlaubt sein, noch einmal auf den radikalen Unterschied zurückzukommen, welcher in dieser Abhandlung als zwischen Kolloid- und Kristalloidsubstanzen bezüglich ihrer innersten Molekularkonstitution bestehend angenommen wurde. Jede physikalische und chemische Eigenschaft in jeder dieser Klassen in charakteristischer Weise modifiziert. Sie erscheinen wie verschiedene Welten der Materie und geben Anlaß zu einer entsprechenden Einteilung der Chemie. Der Unterschied zwischen beiden Arten von Materie ist der, welcher zwischen dem Material eines Minerals und dem einer organisierten Masse besteht."

Ich will mich hier nicht aufhalten mit der Untersuchung der Lösung der Probleme von der Allgemeinheit des kolloiden Zustandes und der Kristallisierbarkeit der Kolloide, da ich annehme, daß diese Lösung aus meinen früheren Arbeiten bekannt ist[3]).

---

[1]) Wilh. Ostwald's Klassiker Nr. 179, l. c. 57.

[2]) Wilh. Ostwald's Klassiker Nr. 179, l. c. 160—161.

[3]) P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. **2**, 76—83, 199 - 208, 218—219, 230—237; Suppl. II, LII—LXI; 275—284, 301—307, 326—335 (1907-1908); **3**, 89—91, 166—168, 282—304; **4**, 27—38, 59—62, 123 - 139, 198—202, 252-256, 315—317 (1908—1909); **5**, 62—68, 117—121, 150—159, 212—221;

Ich beschränke mich nur auf den Hinweis, daß die Lösung dieser Probleme mich zu folgendem Schluß führten: Ein beliebiger fester kristallinischer oder flüssiger Körper kann in Form einer kolloiden (dispersoiden) Lösung erhalten werden, wenn man die Reaktion ihrer Bildung in einem, diesen Körper in verschwindend geringer Menge lösenden Dispersionsmittel vornimmt, bei genügend geringer Konzentration der reagierenden Lösungen.

Es versteht sich von selbst, daß die Konzentration der reagierenden Lösungen nicht derart gering sein darf, daß die Menge des neugebildeten Körpers nicht kleiner ist, als die Menge, die sich im Dispersionsmittel lösen kann, denn dann erhält man wahre und nicht kolloide Lösungen.

„Die Konzentration der reagierenden Lösungen muß innerhalb genau bestimmter Grenzen liegen", wie ich in meiner Abhandlung „Zur Lehre von den Zuständen der Materie" in dem Paragraphen mit der Ueberschrift „Die Bedingungen der Darstellung von Solen eines beliebigen Körpers" hervorhob[1]).

In einigen Fällen (und zwar bei Körpern, die sich in einem, sie praktisch absolut nicht lösenden und in chemischer Beziehung vollkommen indifferenten Dispersionsmittel — Beispiel: $CuCl_2$ in absolut wasserfreiem Benzol — bilden) sind die dispersoiden Lösungen stabil in derartig minimalen Konzentrationen, wie sie bei chemischen Arbeiten unter gewöhnlichen Umständen selten angewandt werden.

Allein es wäre vollständig falsch zu sagen, daß in derartig extremen Fällen die Kolloidität oder Dispersoidität des Körpers gering sei, da es gerade in diesen Fällen besonders schwer fällt, einen Körper in grobdispersem Zustande zu erhalten und in allen gewöhnlich angewandten Konzentrationen der reagierenden Lösungen hochdisperse flockige oder gallertige Niederschläge erhalten werden, die jahrelang ihre hohe Dispersität beibehalten.

6, 32—38, 250—251, 181—192; 209—213, 307—311 (1909—1910); **7**, 35—37, 92—96, 155—157, 205—208, 256—265; **8**, 24—34, 133—138, 141—144 (1910—1911), **9**, 25—29; **10**, 131—132, 197—198 (1911—1912). Kolloidchem. Beihefte **1**, 331—375, 396—423 (1909—1910); **2**, 399—409 (1910—1911). Zeitschrift f. physikalische Chemie **76**, 212—230 (1911). Grundzüge der Dispersoidchemie (Dresden 1911, Verlag von Th. Steinkopff), 8°, I—VII, 1—127.

[1]) Koll.-Zeitschr. **4**, 31—32 (1909).

Auf diese Bemerkungen möchte ich mich beschränken, da für einen Dispersoidforscher, der mit dem neuesten Tatsachenmaterial seiner Wissenschaft rechnet, im gegebenen Moment nicht der geringste Zweifel bestehen kann an den oben ausgesprochenen Ausführungen über die Möglichkeit der Erhaltung einer dispersoiden Lösung geringer Konzentration eines beliebigen Körpers.

II.

Wie erhält man eine dispersoide Lösung bedeutender Konzentration von einem beliebigen Körper?

1. Die klassische Theorie der Lösungen und die Dispersoidchemie.

Dank der Arbeiten solcher Koryphäen der physikalischen Chemie wie Svante Arrhenius, J. H. van t'Hoff und Wilhelm Ostwald, entstand, wie bekannt, die klassische Theorie der Lösungen, in der die Hauptrolle der absoluten Konzentration der Lösungen, ausgedrückt in Gramm-Molekülen, zugeteilt wurde.

In dieser Theorie wurde dem Umstande keine Bedeutung beigelegt, wieweit diese absolute Konzentration entfernt ist von der Konzentration der Sättigung (absolute Untersättigung) oder wie sich diese absolute Konzentration zur Konzentration der Sättigung verhält (relative Untersättigung).

Man verglich z. B. die gesättigte Lösung eines schwer löslichen Körpers (z. B. $BaSO_4$) mit einer lange nicht gesättigten, jedoch gramm-molekulare Konzentration besitzenden Lösung eines leichtlöslichen Körpers (z. B. $MgSO_4$).

Es ist zweifellos, daß die absolute Konzentration eine der Größen ist, von denen viele Eigenschaften der Lösungen abhängen, aber ebenso zweifellos ist es, daß nicht diese eine Größe die ganze Gesamtheit der physikalisch-chemischen Eigenschaften des gelösten Zustandes der Materie bestimmt.

Die klassische Theorie der Lösungen, welche den verschiedenartigsten Abteilungen der Naturwissenschaften einen hervorragenden Nutzen gebracht hat und noch bringt, darf indessen nicht als letztes Wort menschlicher Weisheit betrachtet werden, dem man nichts zufügen und an dem nichts verändert werden darf.

Beim Studium des Einflusses der Konzentration der reagierenden Lösungen auf das Aussehen und die Struktur der Niederschläge

der verschiedenartigsten Körper habe ich bemerkt, daß die Dispersität und die Form der Körner des Niederschlages in der Hauptsache bestimmt wird durch das Verhältnis der absoluten Uebersättigung zur Konzentration der Sättigung oder zur Löslichkeit des Körpers in grobdispersem Zustande (L): $\frac{Q-L}{L}$, wo Q die absolute Konzentration der Lösung und L die Löslichkeit bedeutet, d. h. die relative Uebersättigung; es ist selbstverständlich, daß auch die absolute Konzentration des sich ausscheidenden Körpers einen Einfluß hat auf die Eigenschaften des Systems: z. B. bei einer hohen absoluten Konzentration ist es gewöhnlich nicht möglich, eine dispersoide Lösung zu erhalten, während dies bei einer geringen absoluten Konzentration bei einem anderen schwerer löslichen Körper möglich ist, wobei man in beiden Fällen die relative Uebersättigung gleich wählen kann, wenn man die Löslichkeit und die absolute Uebersättigung proportional nimmt, d. h. z. B. für einen Körper von geringerer Löslichkeit die absolute Uebersättigung geringer ansetzt, proportional seiner Löslichkeit.

Ganz ebenso kann man sagen, daß einige Eigenschaften der dispersen Phase in nicht gesättigten Lösungen von Körpern verschiedener Löslichkeit (oder ein und desselben Körpers, jedoch in verschiedenen Dispersionsmitteln) sich einander mehr nähern werden bei gleicher relativer Untersättigung, als bei gleicher absoluter Untersättigung oder, endlich, als einfach bei absoluter Konzentration der Lösungen.

Z. B. kann man mit größtem Recht annehmen, daß bei gleichen relativen Untersättigungen $\left(\frac{L-Q}{L}\right)$ die dispergierenden Wirkungen der Moleküle der Dispersionsmittel auf die disperse Phase gleichartiger sein werden, als bei gleichen absoluten Untersättigungen.

Auf Grund hiervon kann man schließen, daß bei gleichen relativen Untersättigungen, die Dispersitätsgrade der wirklich gelösten dispersen Phasen und die Festigkeit, mit welcher ihre Teilchen von den Dispersionsmitteln zurückgehalten werden, sich einander bedeutend mehr nähern, als bei Gleichheit der absoluten Untersättigungen.

Schwerlich dürfte wohl jemand das abstreiten, daß in einer gesättigten Lösung eines sehr schwer löslichen Körpers (obgleich seine absolute Konzentration ganz unbedeutend ist) die dispergierenden Wirkungen des Lösungsmittels derart die aggregierenden Einflüsse der Kristallisationskohärenz der dispersen Phase kompensieren, wie bei einer gesättigten Lösung eines vorzüglich löslichen Körpers (ob-

gleich im letzteren Fall die absolute Konzentration millionenmal größer sein kann, als im ersten Fall).

Hieraus folgt, daß die dispersoidchemische Theorie der Lösungen zu ihrer Grundlage die Klassifikation und die Vergleichung der Eigenschaften der Lösungen nehmen muß, nicht bloß nach der absoluten Konzentration oder der absoluten Untersättigung, sondern auch nach der Konzentration, verglichen mit der Konzentration der Sättigung, d. h. mit der Löslichkeit, resp. nach der relativen Untersättigung.

Vom dispersoidchemischen Gesichtspunkte aus, können, wie ich bereits des öfteren gezeigt habe[1]), die Lösungen einer gleichen gramm-molekularen Konzentration nicht streng äquivalent sein ihren Eigenschaften nach, da das dispergierende und aggregierende Zusammenwirken der Dispersionsmittel und der dispersen Phasen nicht in gleichem Grade entfernt ist von der Konzentration der gemeinsamen Kompensationen der Prozesse der Dispersion und der Aggregation, resp. von der Konzentration der Sättigung.

Wenn die klassische Theorie das Gegenteil behauptet, so tut sie dies nur deshalb, weil sehr schwache Lösungen von Körpern bei mittleren Temperaturen verglichen wurden, d. h. es wurden die Lösungen gerade unter Beobachtung solcher Bedingungen verglichen, bei denen die Unterschiede der Eigenschaften, die z. B. durch die verschiedene Löslichkeit hervorgerufen werden, sich verwischen und man sie schwer messen kann.

Außerdem muß man bemerken, daß auch nicht einmal der Wunsch bestand, sogar im Fall bemerkenswerter Abweichungen, sie von dem von mir hier erörterten Gesichtspunkte aus zu erklären.

Eine anschauliche Vorstellung vom kinetisch-molekularen Gesichtspunkte aus von den Prozessen der Dispersion und Aggregation[2]), die in den wahren Lösungen vor sich gehen, erleichtert bedeutend das Verstehen des Mechanismus der dispersoiden Kondensation[3]) und erlaubt, interessante Fälle einer solchen Kondensation vorauszusehen.

[1]) P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 2, 199—208, 230—237 (1908); Kolloidchem. Beihefte 1, 416 – 419 (1910); Grundzüge der Dispersoidchemie (Dresden 1911, Verlag von Theodor Steinkopff) 38—39.

[2]) Die Theorie der Lösungen, begründet auf den oben angeführten Anschauungen, wird von mir ausführlich in einer anderen Abhandlung behandelt werden, die in der Hauptsache der experimentellen Untersuchung der Erscheinungen der Uebersättigung gewidmet sein wird, mit deren Erforschung ich mich seit 1902 beschäftige.

[3]) P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 2, 199 – 208 f.; Grundzüge 38 f.

2. Zwei äußerste Fälle dispersoider Aggregation der Moleküle.

Die maximale Menge eines festen Körpers, die sich bei gegebener Temperatur und Druck in wahrhaft gelöstem Zustande in einem flüssigen Dispersionsmittel befinden kann, hängt, wie von den physiko-chemischen Eigenschaften des letzteren, so auch von den Eigenschaften des gelösten Körpers ab.

Der feste Körper löst sich in dem flüssigen Dispersionsmittel in dem Falle, wenn die dispergierende Anziehung der Moleküle des Dispersionsmittels zu den Molekülen des zu lösenden Körpers die aggregierende Anziehung der Moleküle des zu lösenden Körpers untereinander überwiegt[1]). Die Lösung ist beendet, wenn bei einer gewissen Konzentration (sie hängt ebenfalls von der Dispersität der sich sättigenden festen Phase ab) der dispergierende Prozeß dem aggregierenden die Wage hält.

In einer solchen gesättigten, vom Niederschlage der festen Phase abfiltrierten Lösung existiert ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den dispergierenden und aggregierenden Prozessen, d. h. die Moleküle und kleinsten Komplexe der Moleküle des gelösten Körpers, die sich unter dem Einfluß der aggregierenden Anziehung zu größeren Komplexen vereinigten, zerfallen wieder unter dem Einfluß der dispergierenden Anziehung des Dispersionsmittels.

Für ein und dieselbe Anzahl Moleküle des festen Körpers, der sich in den verschiedenen Dispersionsmitteln lösen soll, ist eine sehr verschiedene Anzahl von Molekülen der Dispersionsmittel nötig, um das erwähnte dynamische Gleichgewicht zu erzielen; das geht auch aus der verschiedenen Löslichkeit ein und desselben Körpers in verschiedenen Dispersionsmitteln hervor.

Die bei höheren Temperaturen dispergierende Anziehung des Dispersionsmittels zum gelösten Körper zeigt sich bei niedrigeren Temperaturen sehr häufig darin, daß ein Teil der Moleküle des Dispersionsmittels sich mit dem gelösten Körper zu mehr oder weniger stabilen chemischen Verbindungen oder Solvaten vereinigt.

Es ist richtig, zu bemerken, daß die an Dispersionsmitteln gehaltreichen Kristall-Solvate weniger löslich sind, als die, die daran arm

[1]) Um die Ausführungen nicht zu komplizieren, wird hier von der Löslichkeit eines festen Körpers, die als ein Resultat seiner geringen Dampfspannung erscheint, Abstand genommen. Ein derartiges Außerachtlassen ist für Körper, die praktisch nicht flüchtig sind, durchaus möglich, und bringt wesentliche Fehler in die angeführten Ueberlegungen und Folgerungen nicht hinein.

sind, mit anderen Worten: je mehr im Solvat das Streben des Dispersionsmittels, sich mit den gelösten Körpern zu vereinigen, befriedigt ist, desto geringer wird seine dispergierende Wirkung auf das Solvat, desto weniger löst sich letzteres in ihm (siehe die Löslichkeitstabellen von H. Landolt).

Daraus ist es schon klar, daß nicht der Teil des Dispersionsmittels, der sich stabil mit dem gelösten Körper zu einer neuen chemischen Verbindung, dem Solvat, vereinigt, eine energische dispergierende Wirkung ausübt, sondern gerade der Teil, der nur lose gebunden ist.

Dieser lose gebundene Teil, der die Löslichkeit bedingt, erscheint als Vorbote einer dauerhafteren Bindung bei niedrigen Temperaturen, erscheint als Vorbote der Bildung der bei diesen Temperaturen noch an Dispersionsmittel reicheren Kristall-Solvate, die sehr wenig löslich sind.

Hieraus ist es verständlich, daß die dispergierende Wirkung des Dispersionsmittels einen kapillaren oder adsorptionalen Charakter [Wo. Ostwald[1])] trägt und daß zwischen den Adsorptions- und chemischen Kräften nur ein Unterschied in der Größe der Intensivität besteht, da man anders den oben gezeigten Uebergang in Lösung bei Temperaturerniedrigung von den Kapillarverbindungen zu den chemischen nicht verstehen könnte.

Um eine falsche Auslegung meiner Ansichten über die Natur der Solvate zu vermeiden, muß ich bemerken, daß man in Abhängigkeit von der Temperatur der Lösungen, wenn man der Kurve der Löslichkeit folgt, drei Arten von Solvaten unterscheiden muß: In der ersten Art der Solvate, die sich hauptsächlich in den Lösungen bei hohen Temperaturen finden, ist das Lösungsmittel mit schwacher Intensität gebunden, solche Solvate nenne ich „Adsorptions-Solvate"; in der zweiten Art der Solvate ist der geringere Teil des Lösungsmittels fest chemisch gebunden, der größere Teil dagegen nur schwach resp. adsorptionell; diese Art der Solvate, ich nenne sie „Solvatoide", herrscht bei mittleren Temperaturen vor; in der dritten Art der Solvate endlich ist der größte Teil des Lösungsmittels fest chemisch gebunden und der kleinere schwach resp. adsorptionell; derartige Solvate kommen

1) Siehe die vorzügliche Arbeit dieses Gelehrten in der Kolloid-Zeitschrift 9, 189–198 (1911); vergleiche gleichfalls meine Anschauungen über die Verringerung der Dauerhaftigkeit der Verbindung des Kristallwassers mit dem Dispersitätsgrade und über den Uebergang zu Kapillarverbindungen. (Koll.-Zeitschr., Kolloidchem. Beihefte, im ersten Teil „Zur Lehre von dem Zustande der Materie" und andere Abhandlungen.)

hauptsächlich in Lösungen bei niedriger Temperatur vor und für sie belasse ich die Bezeichnung „Solvate".

Der hervorragende Vertreter der Solvattheorie Harry C. Jones führt eine Reihe von Argumenten an, daß bei Verdünnung der Lösung die Solvatation anwächst.

Vom Gesichtspunkt des Gesetzes der Massenwirkung ist diese Erscheinung, wie als erster Walter Nernst[1]) zeigte, wenig verständlich; die Zusammensetzung des Solvats darf sich, gemäß diesem Gesetz nur wenig bei der Verdünnung ändern, da, falls die Lösungen nicht übermäßig konzentriert sind, genügend Lösungsmittel zur vollständigen Befriedigung einer reichlichen Solvatation da ist.

Persönlich bin ich der Ansicht, daß bei einer Verdünnung der Lösung eine Veränderung der Menge des an den gelösten Körper gebundenen Lösungsmittels nicht stattfindet, sondern in der Hauptsache eine Veränderung des Charakters dieser Bindung.

Es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, daß in der verdünnten Lösung die Menge des mit dem gelösten Körper verbundenen Lösungsmittels die Menge übersteigt, die mit dem Körper chemisch fest verbunden sein kann bei derjenigen genügend niedrigen Temperatur, bei welcher die Solvationsneigung des Körpers ihren vollen und allerschärfsten Ausdruck findet (siehe darüber später).

Aus diesem Grunde bedingt die Verdünnung nur den Uebergang vom Solvat über das Solvatoid zum Adsorptions-Solvat[2]).

Mit anderen Worten: Bei progressiver Verdünnung beginnt das mit dem gelösten Körper zum Solvat vereinigte Lösungsmittel immer stärker von der übrigen im Ueberfluß vorhandenen Masse des Lösungsmittels angezogen zu werden und immer schwächer von dem Molekül des gelösten Körpers, ohne jedoch die Verbindung mit ihm zu verlieren.

Ein derartiger Kampf zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper um den solvatisierten Teil des Lösungsmittels kann eine elektrolytische Dispersion des Solvats hervorrufen (siehe Wo. Ostwald, l. c.).

Vorstehende Ausführungen stehen absolut in keinem Widerspruch zur experimentellen Seite der Arbeiten von H. Jones und seinen Schülern; diese experimentellen Daten können sehr gut zu Gunsten

[1]) W. Nernst, Theoretische Chemie (Stuttgart 1909, 6. Auflage), 469.

[2]) Hieraus ist es auch verständlich, warum die Eigenschaften der Lösungen verschiedener Körper bei großen Verdünnungen sich dem einfachen Gesetz der klassischen Theorie der Lösungen unterzuordnen beginnen.

meiner Anschauungen ausgelegt werden; hierbei muß man die sich beim Uebergange vom Solvat zum Adsorptionssolvat vollziehenden Veränderungen des Volums und der Dichtigkeit im Auge behalten.

Wie schon oben gezeigt wurde, ist die homogene Verteilung der molekularen dispersen Phase in der Lösung gerade durch den adsorptionellen und nicht durch den fest gebundenen Teil des Lösungsmittels bedingt.

Mit Hilfe eben dieses Teils offenbart die übrige Masse des Lösungsmittels ihre dispergierende Wirkung und ruft sogar die elektrolytische Dispersion hervor.

Im weiteren Verlauf der Abhandlung werde ich, um unerwünschte Komplikationen zu vermeiden, vollständig von der elektrolytischen Dispersion absehen. Das ist um so eher möglich, als die Erscheinungen der Solvatation der Moleküle durchaus nicht immer zu einer elektrolytischen Dispersion zu führen brauchen. Außerdem kann darüber kein Zweifel bestehen, daß in konzentrierten Lösungen von Elektrolyten sich solvatisierte Moleküle befinden, welche, bei Uebersättigung der Lösung, einen Niederschlag des einen oder anderen Kristall-Solvats geben können.

Betrachten wir jetzt die Veränderungen des dispergierenden und aggregierenden Prozesses mit der Temperatur in folgendem theoretischen Fall: Der zu lösende Körper ist, in mit dem Dispersionsmittel chemisch nicht verbundenem Zustande, äußerst schwer schmelzbar und durchaus nicht flüchtig innerhalb der Temperaturgrenzen, bei denen wir die Lösungen betrachten; seine gute Löslichkeit wird ausschließlich durch Solvatation hervorgerufen.

Da die dispergierende Anziehung eine endliche Bedeutung hat, so muß sie bei einigermaßen genügend hoher Temperatur gleich Null werden, d. h. bei dieser Temperatur verschwindet sogar die kapillare Anziehung zwischen den Molekülen des Dispersionsmittels und den Molekülen des gelösten Körpers.

Beginnend mit dieser Temperatur wird die Löslichkeit gleich Null und die Moleküle des gelösten Körpers haben nicht nur nicht irgendwelche Tendenz zu irgendeiner Verbindung mit den Molekülen des Dispersionsmittels, sondern verhalten sich im Gegenteil vollkommen indifferent zu ihnen.

Wenn wir eine bei einer niedrigeren als diese Temperatur hergestellte Lösung rasch in letztere überführen, so vollzieht sich eine dispersoide Kondensation der Moleküle des gelösten Körpers.

Dieses ist der erste äußerste Fall dispersoider Kondensation.

Der andere äußerste Fall tritt bei Lösungen von den angegebenen Eigenschaften bei genügend niedriger Temperatur ein.

Zur Bequemlichkeit der Demonstration[1]) nehmen wir als Dispersionsmittel Wasser an, indem wir gleichzeitig bemerken, daß unsere Folgerungen ihre Gültigkeit auch für andere Dispersionsmittel behalten.

Die Fähigkeit der Hydratation ist für die Körper nicht unbegrenzt, folglich bildet sich bei einer gewissen niedrigen Temperatur ein maximal-wässeriges Hydrat.

Da in diesem maximal-wässerigen Hydrat vollständig die Anziehung des Wassers zum Körper erschöpft ist, welche bei höheren Temperaturen die Dispersion bedingt hätte, so wird das restierende Wasser sich zu den Molekülen eines solchen maximal-wässerigen Hydrats indifferent verhalten, resp. die Löslichkeit dieses Hydrats wird bei dieser niedrigen Temperatur gleich Null.

Wenn wir eine bei höherer als dieser Temperatur hergestellte Lösung rasch in letztere überführen, so erfolgt eine dispersoide Kondensation der Moleküle des maximal-wässerigen Hydrats.

Die Löslichkeitskurve des theoretisch betrachteten Falls wird ein sehr charakteristisches Aussehen haben. (Fig. 1.)

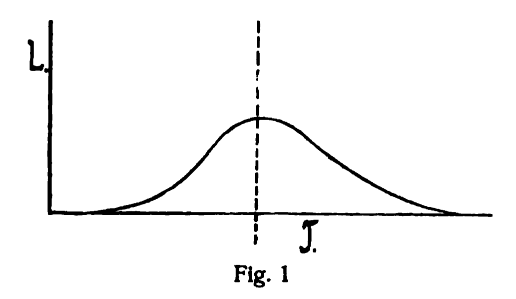


Fig. 1

Auf der rechten Seite der Löslichkeitskurve erhalten wir im Fall der Anwendung von Lösungen von sehr geringer Konzentration dispersoide Lösungen, die im Teil I besprochen wurden; im Fall wir rasch die konzentrierten Lösungen aus dem mittleren Teil der Löslichkeitskurve in den rechten überführen, so erhalten wir gallertartige Systeme, die bei Erniedrigung der Temperatur in Lösung gehen.

Auf der linken Seite der Kurve werden wir, dank der geringen Beweglichkeit der großen Moleküle der an Dispersionsmittel reichen

[1]) Die Betrachtung im allgemeinen anzustellen ist infolge des Fehlens einer ausgearbeiteten Nomenklatur für die Erscheinungen der Solvatation schwierig.

Solvate (bei den gleichen Bedingungen der Konzentration, wie auf der rechten Seite der Kurve) entweder stabile dispersoide Lösungen[1]) haben, oder durchsichtige Gallerten, die bei Erhöhung der Temperatur in Lösung gehen.

Dem oben betrachteten theoretischen Fall werden sich offenbar die realen Fälle nähern, welche am besten den theoretisch gestellten Forderungen genügen: Schwerschmelzbarkeit und Nichtflüchtigkeit.

Kein einziger realer Körper kann absolut nicht flüchtig sein, daher wird sich zur Solvatationslöslichkeit die Löslichkeit infolge der Dampfspannung hinzugesellen; d. h. bei hoher Temperatur (rechte Seite der Kurve) erreicht die Löslichkeit niemals Null, dasselbe kann man auch von der niedrigen Temperatur sagen (linke Seite der Kurve). Außerdem können die realen Körper unter dem Lösungsmittel schmelzen usw. und dadurch den Gang der Löslichkeitskurve komplizieren.

Dessen ungeachtet kann man die Mehrzahl der Löslichkeitskurven in drei Klassen einteilen: Die erste Klasse hat eine Löslichkeitskurve, die der linken Hälfte der theoretischen Kurve entspricht, die zweite Klasse eine solche, die der rechten Hälfte entspricht, und endlich die dritte Klasse, welche ihrer Form nach der theoretischen Löslichkeitskurve entspricht[2]).

Zur dritten Klasse der Kurve gehören z. B. die Löslichkeitskurven der schwefelsauren Salze von Ca, Cd, Mn, Na, Zn und viele andere Salze im Wasser.

Wahrscheinlich wird die Zahl derartiger Kurven bedeutend größer sein, wenn man öfter die Löslichkeit bei hohen Temperaturen untersuchen wird.

Eine faktische Bestätigung des oben besprochenen theoretischen Falls ist sehr wichtig sowohl für die Dispersoidchemie, wie auch für die Theorie der Lösungen überhaupt. Was die Dispersoidchemie anbetrifft, so muß man daran erinnern, daß die dispersoide Kondensation in dem linken Teil der besprochenen Kurve längst durch mich

[1]) In Wirklichkeit kann man solche Lösungen in einigen Fällen nur dann erhalten, wenn es gelingt, die Lösung stark zu überkühlen, oder wenn das Lösungsmittel einen niedrigen Gefrierpunkt hat.

[2]) Hierbei unterscheiden sich die realen Kurven von den theoretischen dadurch, daß sie die Temperaturachsen nicht kreuzen. Die Kurve von Fig. 1 ist nur das sehr vereinfachte Schema.

realisiert worden ist[1]): z. B. für $MnSO_4$, $Mn(CNS)_2$ und viele andere. Wenn das Lösungsmittel bei niedriger Temperatur nicht gefriert, z. B. wasserhaltiger oder reiner Alkohol, so erhält man bei Anwendung von schwachkonzentrierten Lösungen schon keine Gallerte, sondern eine beständige dispersoide Lösung.

Viele Körper (z. B. NaCl, KCl) bilden komplizierte Solvate nur bei niedrigen Temperaturen und dessen kann man sich bedienen zur Erlangung dispersoider Lösungen, z. B. in wasserhaltigem Alkohol, was auch in meinem Laboratorium für eine sehr große Anzahl von Körpern realisiert wurde. (P. P. von Weimarn, J. B. Kahan und A. L. Stein.)

Die Kondensation im rechten Teil der Löslichkeitskurve ist noch nicht erforscht: $CaSO_4$ bildet ein sehr passendes Versuchsobjekt.

Was die allgemeine Theorie der Lösungen anbetrifft, so kann man aus den oben gemachten Ausführungen sehr wichtige Folgerungen für sie herleiten, welche die schon oben ausgesprochenen Anschauungen bestätigen.

Die Löslichkeit eines wenig flüchtigen festen Körpers ist hauptsächlich an die Solvatation gebunden, wobei die Löslichkeit nicht der Teil des Lösungsmittels, welcher bei der gegebenen Temperatur mit den Molekülen des gelösten Körpers fest verbunden[2]) ist, bedingt, sondern der Teil, welcher mit dem gelösten Körper schwach verbunden ist und welcher seine feste Verbindung mit der übrigen Masse des Lösungsmittels nicht verloren hat.

Durch diesen besonderen Charakter des Adsorptionsteils[3]) des Lösungsmittels ist eben gerade die Löslichkeit bedingt, wobei mit Erhöhung der Temperatur der Adsorptionsteil des Lösungsmittels sich vergrößert, wogegen sich der chemisch fest gebundene Teil verringert.

---

[1]) Die übrigen Beispiele siehe meine Abhandlung in der Koll.-Zeitschr. 9, 25–29 (1911).

[2]) Bei gewissen hohen Temperaturen, für gewisse Körper aber auch bei mittleren Temperaturen, fehlt der fest verbundene Teil und erscheint erst bei niedriger Temperatur.

[3]) Mit Erhöhung der Temperatur der Lösungen vergrößert sich dieser Adsorptionsteil und das Solvat geht in ein Solvatoid über und endlich in ein Adsorptions-Solvat; die Insensität der Adsorptionsbindung in letzterem fällt dann mit der weiteren Erhöhung der Temperatur (siehe oben).

Bei niedriger Temperatur verringert sich die Löslichkeit, wenn sich auch dieser Adsorptionsteil des Lösungsmittels fest vereinigt, indem er eine chemische Verbindung mit dem Lösungsmittel eingeht.

Hieraus folgt, daß es zur Erhaltung einer homogenen Verteilung der Dispersionsphase im wirklich gelösten Zustande von wesentlicher Wichtigkeit ist, daß ein gewisser Teil des Lösungsmittels „dynamisch", d. h. beweglich, Teilchen der dispersen Phase mit der übrigen Masse des Lösungsmittels verbinde; der chemisch mit den Molekülen fest verbundene Teil des Lösungsmittels kann eine solche Rolle nicht spielen.

Diese Folgerung ist wichtig, wie wir später sehen werden, auch für die Stabilität dispersoider Lösungen.

Aus der kurzen Betrachtung der Lösungserscheinungen, die in diesem Kapitel gemacht wurde, muß klar hervorgehen, daß für die allgemeine dispersoid-chemische Theorie der Lösungen die Erforschung konzentrierter Lösungen und der Lösungen bei niedrigen Temperaturen besonders wichtig ist, da man nur unter diesen Bedingungen alle Faktoren der Lösung beobachten und studieren kann; die vereinfachten Gesetze der klassischen Theorie der Lösungen erhält man nur dadurch, daß bei mittleren Temperaturen und bei Verdünnungen sich die Intensität vieler von diesen Faktoren[1]) verringert, die dann eine derartig geringe Bedeutung annehmen, daß es experimentell dann schon schwer fällt, ihre Unterschiede zu bemerken, obgleich diese Unterschiede bestehen blieben.

Der Dispersionschemie steht die große Aufgabe bevor, auf dem gegebenen Fundament quantitativ die allgemeine Theorie der Lösungen auszuarbeiten und sie wird das unzweifelhaft tun.

Oben machten wir uns bekannt mit dem Typus der stabilen dispersoiden Lösungen, die im linken Teil der besprochenen Löslichkeitskurve auftreten; ihre Stabilität wird durch das hohe Molekulargewicht der sich kondensierenden Moleküle (Solvate) bedingt.

Jetzt wollen wir die anderen Faktoren der Stabilität betrachten.

3. Die Auftriebskraft der Moleküle und dispersen Teilchen. Dispersoider Parasitismus.

Ebenso wie man von der lasthebenden Kraft z. B. eines Unterseebootes sprechen kann, ganz ebenso kann man von der last-

[1]) Die Intensität einiger Faktoren kann sich bei der Verdünnung vergrößern, z. B. die elektrolytische Dispersion.



hebenden Kraft oder der Auftriebskraft des Moleküls sprechen, das z. B. in einem wässerigen Dispersionsmittel schwimmt.

Mit anderen Worten: Das Molekül ist imstande, ein gewisses Gewicht eines zum Dispersionsmittel indifferenten Körpers zu tragen und nicht unterzusinken, d. h. sich nicht zusammen mit dem indifferenten Körper als Niederschlag abzuscheiden.

Um die Betrachtungen nicht zu komplizieren, werde ich hier nicht untersuchen, wie die absolute und relative Untersättigung der Lösung auf die Summe der Auftriebskräfte der gelösten Moleküle wirkt und bemerke nur, daß hier beide Größen eine Rolle spielen und erinnere daran, daß der Widerstand gegen die Bewegung der gelösten Teilchen innerhalb der Lösung in direkter Abhängigkeit steht von der Löslichkeit, der Dispersionsdruck[1]) von der absoluten Untersättigung.

Wenn die die dispersoide Phase eines festen Körpers bildenden Teilchen in irgendeiner Lösung, infolge physikalischer Kohäsion oder eines beginnenden und langsam verlaufenden chemischen Prozesses, sich mit den gelösten Molekülen verbinden, wobei das Verhältnis zwischen den Konzentrationen der gelösten Moleküle und der dispersen Teilchen ein derartiges ist, daß die Summe der Auftriebskräfte der Moleküle nicht überschritten wird, so ist eine homogene Verteilung der dispersen Phase im Dispersionsmittel bei größeren Konzentrationen möglich, als bei Abwesenheit gelöster Moleküle im Dispersionsmittel.

Mit anderen Worten: die dispersoide Lösung wird stabil auch bei großen Konzentrationen.

Es ist sehr wichtig zu bemerken, daß die Kohäsion der Moleküle mit den dispersen Teilchen nur eine derartige sein darf (siehe oben), daß die ersteren dabei ihre Individualität und die Verbindung mit dem Lösungsmittel entweder gar nicht oder doch nur äußerst langsam verlieren; anders ausgedrückt: die Kohäsion muß denselben Charakter tragen, wie die Kohäsion zwischen dem dispergierenden Teil des Lösungsmittels und dem gelösten Körper und dem übrigen Dispersionsmittel in echten Lösungen.

Der besprochenen Erscheinung gab ich den Terminus: „dispersoider Parasitismus".

Beispiele kann man in meinen früheren Abhandlungen (l. c.) finden.

---

[1]) Siehe z. B. P. P. von Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie 36 f., wo eine analoge Untersuchung angestellt wird, jedoch für den Prozeß der Aggregation.

Dieselbe Erscheinung kann offenbar auch statthaben bei der Bildung dispersoider Teilchen eines Körpers innerhalb einer stabilen dispersoiden Lösung eines anderen Körpers.

Da der Mechanismus der Erscheinung derselbe ist, wie im Fall der Moleküle, so genügt es, auf die Möglichkeit einer Erhöhung der Stabilität eines Dispersoids durch ein anderes hinzuweisen.

Beispiele kann man in meinen oben zitierten Abhandlungen finden.

4. Dynamische Prozesse innerhalb des Dispersionsmittels als Faktoren der Stabilität.

Nach Bildung der dispersen Phase im Dispersionsmittel mit dispersen Teilchen geht nicht selten eine mehr oder weniger langsame physiko-chemische Veränderung vor sich: die Teilchen hydratisieren sich, oxydieren sich, verändern sich überhaupt auf die eine oder andere Weise in andere Körper.

Alle diese Prozesse rufen natürlich mehr oder weniger starke dynamische Perturbationen innerhalb des Dispersionsmittels hervor, welche sich gegen den in der dispersoiden Lösung vorsichgehenden Prozeß der Aggregation richten können.

Bisweilen werden diese dynamischen Perturbationen auch von dispersoïdem Parasitismus begleitet, auf Rechnung der sich bei chemischen Prozessen neubildenden Moleküle.

In diesen Fällen — Beispiele dafür gibt es nicht wenige[1]) — kann man konzentriertere dispersoide Lösungen erhalten und stabilere, als bei Abwesenheit dieser stabilisierenden Faktoren.

5. Von den Stabilitätstheorien dispersoider Lösungen.

Es existieren eine genügende Menge Stabilitätstheorien dispersoider Lösungen und ich habe nicht den geringsten Wunsch, sie hier einer irgendwie ausführlichen Kritik zu unterziehen; ich halte es nur für nötig, zu bemerken, daß alle diese Theorien, in denen „Solbildner" (E. Jordis), „partie active" (J. Duclaux), „hydrosolbildende Ionen" (A. Lottermoser), „peptisierende Ionen" (R. Zsigmondy) eine

[1]) Siehe z. B. „Grundzüge"; besonders viele solcher Beispiele wird man finden können in „Dispersoidchemische Mitteilungen aus dem Labor. der physik. Chemie des Berginstituts der Kaiserin Katharina II., St. Petersburg", die in den „Kolloidchem. Beiheften" erscheinen werden.



Rolle spielen, nur Spezialfälle der in den Kapiteln 2, 3 und 4 besprochenen Fälle darstellen.

Dabei muß man noch bemerken, daß in den angeführten Theorien bisweilen, ohne genügenden Grund, eine dominierende Bedeutung irgendeinem der vielen Faktoren der Stabilität zugewiesen wurde. Im besonderen wurden die Ionen hervorgehoben.

Ich muß aus diesem Anlaß darauf hinweisen, daß die in den Kapiteln 2, 3 und 4 besprochenen stabilisierenden Prozesse, übereinstimmend mit meinen Versuchen, ebenso gut wie im Wasser, auch in derartigen Dispersionsmitteln wie Benzol und Aether wirken; in letzteren Mitteln kann man die Erscheinungen auf keine Weise auf Ionen zurückführen, da man praktisch im Benzol und Aether eine elektrolytische Dispersion nicht entdecken kann.

6. Die Bedingungen, unter denen man dispersoide Lösungen von bedeutender Konzentration erhält.

Wie beim Vorhandensein instabilisierender Faktoren, die die Löslichkeit nicht bedeutend erhöhen, so ist es auch bei Abwesenheit stabilisierender stets möglich, bei genügend geringer Konzentration der reagierenden Lösungen, eine dispersoide Lösung zu erhalten, die für einen endlichen Zeitraum stabil ist.

Um die Grenzen der Konzentration, in denen eine homogene Verteilung der dispersen Phase im Dispersionsmittel für eine endliche Zeit noch möglich ist, zu vergrößern, ist es nötig, in ihr stabilisierende Bedingungen zu schaffen.

Ist es möglich, alle stabilisierenden Prozesse, die man in einem Dispersionsmittel für einen gegebenen Körper die Möglichkeit hat, zu schaffen, aufzuzählen?

Offenbar nicht, denn für die Stabilisation der dispersen Phase kann man z. B. die vielfachen chemischen Funktionen des sie bildenden Körpers benutzen.

Wenn es aber nun schon unmöglich ist, alle physischen, physikochemischen und chemischen Stabilisationen für ein gegebenes disperses System aufzuzählen, so ist es doch möglich, sie zu klassifizieren, was ich auch zu tun versuchte, ebenso in meinen früheren Arbeiten, wie auch in dieser.

Aus der Leichtigkeit der Reproduktion aus chemischen stabilisierenden Prozessen muß man seine Aufmerksamkeit auf diejenigen lenken, die eine langsame chemische Auflösung der dispersen

Phase hervorrufen, d. h. die den Körper der dispersen Phase langsam in einen neuen Körper, der schon bedeutend löslicher im Dispersionsmittel ist, verwandeln; derartige Prozesse, welcher Art auch immer ihr chemischer Charakter (Oxydation, Reduktion, Verbindung oder Zersetzung) sein möge, rufen eine langsame Vergrößerung des Dispersitätsgrades hervor und verhindern die Koagulation der dispersen Phase.

Als eine andere charakteristische Gruppe chemisch stabilisierender Prozesse erscheinen solche, die, ohne praktisch weder die physische noch auch die chemische Löslichkeit zu verändern, dynamische Perturbationen im dispersen System hervorrufen.

Als ein typisches Beispiel derartiger Prozesse erscheint die langsame Solvatation der dispersen Phase im Dispersionsmittel: z. B. $CuCl_2$ und $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ sind praktisch gleich wenig löslich in Benzol, die geringen Wassermengen jedoch, die zum Benzol hinzukommen und die lange nicht zur Hydratation der ganzen dispersen Phase genügen, erhöhen bedeutend die Stabilität der dispersoiden Lösung.

Folglich kann man auf die Frage, wie man eine dispersoide Lösung von bedeutender Konzentration für einen beliebigen Körper erhalten kann, so antworten:

Vor allem ist eine physiko-chemische Bedingung für die dispersoide Kondensation zu geben, welche zum Zweck der Erhaltung dispersoider Lösung geringer Konzentration sich bietet; speziell muß man ein Dispersionsmittel aussuchen, in welchen der gegebene feste Körper nur spurenweise löslich ist; ferner muß man vor der dispersoiden Kondensation solche Körper ins Dispersionsmittel einführen, welche bei der dispersoiden Kondensation entweder die Erscheinung des dispersoiden Parasitismus oder langsame Prozesse chemischer Lösung[1]) oder, endlich, dynamische Perturbationen, die nicht wesentlich die physische oder chemische Löslichkeit der dispersen Phase verändern, hervorrufen (z. B. Solvatation).

[1]) Eine bedeutende Erhöhung der physikalischen Löslichkeit, d. h. einer solchen, bei der sich der Bestand der dispersen Phase nicht ändert und die als der die Lösung sättigende Körper bestehen bleibt, ruft, indem die Schnelligkeit der Umkristallisation bedeutend vergrößert wird, eine schnelle Verringerung des Dispersionsgrades und eine Koagulation der dispersen Phase hervor.

Die geeigneteste Konzentration des Stabilisators muß natürlich auf dem Wege des Versuches ermittelt werden.

Was die gelungene Auswahl des Stabilisators unter vielen möglichen anbetrifft, so hängt dieselbe Auswahl erstens von den physikochemischen Eigenschaften der dispersen Phase und des Dispersionsmittels ab und zweitens von den Kenntnissen und Talenten des Experimentators.

III.

Unter welchen Bedingungen ist die Anwendung der Systematik Wo. Ostwald's auf die dispersen Systeme rationell?

Die oben angeführten Bedingungen für die Stabilität spielen auch eine Rolle bei der Suspension, aber nicht bloß bei den Suspensoiden; dasselbe kann man von den Emulsionen und Emulsoiden sagen.

Daher bestimmt der Dispersitätsgrad, obgleich er als ein wichtiges Klassifikationsprinzip (R. Zsigmondy) erscheint, eindeutig das disperse System nur in dem Fall, wenn das Dispersionsmittel ein und dasselbe ist bei allen Graden der Dispersität, und wenn sich die dispersen Systeme unter gleichen äußeren Bedingungen der Temperatur und des Druckes befinden.

Dieses Prinzip kann aber auch in den Fällen Nutzen bringen, wenn man disperse Systeme verschiedener, jedoch ihren Eigenschaften nach nahestehender Körper, vergleicht.

Dasselbe kann man auch von einem anderen Klassifikationsprinzip — dem Aggregatzustand der dispersen Phase (Wo. Ostwald) — sagen.

Mit anderen Worten: Die Systematik von Wo. Ostwald, die auf den beiden angegebenen Prinzipien der Klassifikation aufgebaut ist, ist nur dann rationell anzuwenden, wenn die dispersen Systeme in allem Uebrigen, abgesehen von Dispersitätsgrad und Aggregatzustand disperser Phasen, einander nahestehend sind; denn nur in diesen Fällen werden die Eigenschaften der Systeme durch den Dispersitätsgrad und den Aggregatzustand der dispersen Phasen bestimmt.

Anders die Systematik Wo. Ostwald's anwenden, heißt sie nicht verstehen[1]).

Außer durch die oben angeführten beiden Klassifikationsprinzipien müssen die dispersen Systeme, wie ich bereits mehrmals gezeigt

[1]) Vgl. P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. **10**, 197 (1912).

habe[1]), nach der Natur und Intensität der Stabilisierungsprozesse, charakterisiert sein.

Wenn man eine dispersoide Lösung, die überaus stabil infolge des dispersoiden Parasitismus und in gewisser Beziehung den wahren Lösungen nahestehend ist, mit einer dispersoiden Lösung desselben Körpers im selben Aggregatzustand, derselben Dispersität, Konzentration usw., wie beim ersten, jedoch unter Auslassung des dispersoiden Parasitismus vergleicht, so wird es klar, daß in ähnlichen Fällen die Dispersität, der Aggregatzustand und die Konzentration die Eigenschaften der dispersen Systeme nicht eindeutig bestimmen.

[1]) Siehe z. B. meine Abhandlung in der Zeitschr. f. physik. Chemie (l. c.) und das Vorwort zu den „Grundzügen".

Untersuchungen über einige physikalische Eigenschaften kolloider Lösungen.

Von Jos. Frank. (Eingeg. 24. Nov. 1912)

(Mitteilungen aus dem Physikalischen Institut, Erlangen.)

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Stoffe im kolloiden Zustand haben in letzterer Zeit in erhöhtem Maße die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt, weil bei ihnen die bei den Kristalloiden beobachteten Tatsachen mannigfaltige Abweichungen zeigen, und weil es für ein volles Verständnis der Vorgänge an der Materie von Bedeutung ist, sie nicht nur in einer Erscheinungsform der Untersuchung zu unterwerfen. Ganz überwiegend sind bisher wässerige Lösungen in den Kreis der Betrachtungen gezogen worden, und zwar vor allem solche von Eiweisstoffen, Leimarten, Metallen, Kieselsäure usw. Nur sehr wenige Angaben finden sich in der Literatur über das Verhalten der Harze mit und ohne Zusätze von nicht-kolloiden Flüssigkeiten. Ferner liegen außer Versuchen über Koagulationsfähigkeit, Elastizität, innere Reibung nur wenige Untersuchungen über das physikalische Verhalten vor.

Die folgende Arbeit soll einige Beiträge zur Kenntnis einiger der wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Kolloide[1]) liefern. Sie zerfällt in folgende Teile:

1. Versuche über Volumenänderung bei der Wasseraufnahme bez. Lösung von Kolloiden.
2. Versuche über die Schmelzwärme von Kolloiden.
3. Versuche über den Ausdehnungskoeffizienten von Kolloiden.
4. Versuche über die innere Reibung gewisser kolloider Lösungen.

[1]) Obwohl sich nach dem gegenwärtigen Stand der Forschung die Kolloide nicht mehr streng in Gegensatz zu den Kristalloiden stellen lassen, so will ich doch der Kürze halber Stoffe im kolloiden Zustand noch als Kolloide bezeichnen.

1. Teil.

Versuche über Volumenänderung bei der Wasseraufnahme bez. Lösung von Kolloiden.

Als Versuchssubstanz dienten Gelatine- bez. Stärke-Wassergemische und Kolophonium-Terpentinölgemische. Bezüglich der Literatur seien nur einige Tatsachen mitgeteilt; ausführlicher findet sich dieselbe in meiner Dissertation[1]). Auch sei auf die erschöpfende Darstellung in Wo. Ostwald's[2]) Kolloidchemie verwiesen.

Da dem Lösen der Gelatine in Wasser die Quellung vorhergeht, so ist ein Hinweis auf die Quellungstheorie von F. Hofmeister[3]), in der er drei Arten des Quellens unterscheidet, berechtigt. Experimentell fand er, daß die Quellung bis zu einem Maximum fortschreitet, das von verschiedenen Faktoren, Temperatur, Natur der einander berührenden Körper usw., abhängt. P. v. Schröder[4]) fand, daß dieses Maximum bei Gelatine im umgebenden Wasserdampf kleiner ist als in Wasser.

Zahlreich sind die Untersuchungen über den Einfluß auf das Quellungsmaximum bei Zusätzen von Elektrolyten und Nichtelektrolyten. Ein Teil der ersteren erhöht, ein anderer und die Nichtelektrolyte erniedrigen dieses Maximum. Auch die Geschwindigkeit der Quellung wurde unter allen möglichen Versuchsbedingungen gemessen und Theorien dafür angegeben. Begleiterscheinungen der Quellung sind Aenderungen der optischen und elektrischen Eigenschaften der quellbaren Körper und Wärmeentwicklung.

Schließlich ist beim Quellen und dem darauffolgenden Lösen das Volumen der Mischung kleiner als die Summe der Volumina beider Komponenten. H. Quincke[5]) wies die Kontraktion für Eiweiß, Knorpel, tierische Membranen nach, Wo. Pauli[6]) für Tragantgummi, und H. Rodewald[7]) die Volumenkontraktion der lufttrockenen Stärke beim Quellen in Wasser. Dieser stellte auch Gleichungen für den Zusammenhang von Quellungswärme und Volumenkontraktion und eine weitere für Volumenkontraktion und Wassergehalt auf.

---

1) J. Frank (Erlangen, Dissertation 1911).

2) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie. 3. Aufl. (Dresden 1912).

3) F. Hofmeister, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **27**, 395 (1890); **28**, 210 (1891).

4) P. v. Schröder, Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 75 (1903).

5) H. Quinke, Pflüger's Arch. **3**, 332 (1870).

6) Wo. Pauli, Ergebnisse d. Physiologie. 3. Jahrg., I. Abt., 161 (1904).

7) H. Rodewald, Zeitschr. f. physik. Chem. **24**, 193 (1897).

Etwas älter als die Versuche von Wo. Pauli und H. Rodewald sind die von Ch. Lüdeking[1]) über die Kontraktion beim Mischen von Wasser und Gelatine, der von drei verschieden konzentrierten Gelatine-Wasser-Gemischen das spezifische Gewicht nach dem archimedischen Prinzip bestimmte und gleichzeitig nach der Mischungsregel berechnete. Da der berechnete Wert kleiner war als der experimentell bestimmte, schloß er auf eine Verdichtung des Wassers bei der Mischung.

Um diese Kontraktion eingehender zu untersuchen, stellte ich mir verschieden konzentrierte Gelatine- bezw. Stärke-Wasser-Gemische, ferner Kolophonium-Terpentinöl-Gemische mit verschiedenem Terpentinölgehalt her, bestimmte die spezifischen Gewichte der Mischungen und die der beiden Phasen für sich und berechnete aus diesen Daten die Kontraktionen.

1. Gelatine-Wassergemische.

Die Gemische mußten vor allem homogen, also auch frei von Luftbläschen, sein. Um dies zu erreichen, wurde die klein geschnittene Gelatine — zu allen Versuchen benutzte ich ein und dieselbe Sorte sehr reiner Gelatine — in einem Glasgefäß von der anhaftenden Luft durch Evakuieren befreit und mit luftfrei gemachtem, destilliertem Wasser gemischt. Dabei befand sich das Gefäß in einem Wasserbad von 60 Grad. Durch kräftiges, aber vorsichtiges Rühren der Gemische wurde die Bildung von Schichten verschiedener Dichte vermieden.

Bestimmung des Prozentgehaltes.

Da bekanntlich die Gelatine infolge ihrer Hygroskopizität immer mehr oder weniger wasserhaltig ist, wovon ich mich durch besondere Versuche überzeugte, ist der Prozentgehalt der Gemische an Gelatine, wie er sich aus den Gewichtsmengen von Gelatine und Wasser berechnet, höher als der wahre. Deshalb bestimmte ich den Prozentgehalt der einzelnen Gemische erst nach ihrer Herstellung. Diese Bestimmung gestaltete sich weit umständlicher, als anfänglich zu vermuten war, zumal weil die Gelatine die letzten Wasserreste fester hält, als man wohl meist annimmt.

Zur Bestimmung des Prozentgehaltes wurden Stücke von den betreffenden Gemischen in Glaskölbchen abgewogen, dann getrocknet und wieder gewogen. Aus den beiden Gewichten wurde der Prozentgehalt in üblicher Weise berechnet.

[1]) Ch. Lüdeking, Wied. Ann. 35, 552 (1888).

Zum Entfernen des Wassers aus den Gemischen wurden nicht zu große Stückchen davon in den Kölbchen verflüssigt und durch Durchleiten eines Luftstromes so lange Wasser entfernt, bis das Gemisch dickflüssig geworden war. Dabei mußten die Kölbchen beständig geschüttelt werden, um die Bildung einer dicken Haut hintanzuhalten. Dann breitete ich das Gemisch auf der ganzen Wandung des Gefäßes aus, um eine möglichst große Verdunstungsoberfläche und nicht zu dicke Schichten zu haben, evakuierte die Kölbchen wiederholt und ließ sie so lange in einem Wasserbad von 60 Grad, bis ihr Gewicht, das täglich nach 10 stündigem Trocknen festgestellt wurde, konstant blieb. Zur Kontrolle wurden von einem Gemisch mindestens drei Stücke getrocknet und daraus der Prozentgehalt bestimmt. Die Werte stimmten auf ungefähr 1 Proz. überein. Bei den endgültigen Versuchen ging ich von einem 36,238 Proz. Gelatine enthaltenden Gemisch aus, von dem ich durch entsprechende Verdünnungen die weniger Gelatine enthaltenden Gemische ableitete. Die 70 und 80 Proz. Gelatine enthaltenden Gemische erhielt ich, indem ich klein geschnittene, feste Gelatineblättchen in einem abgeschlossenen Gefäß über Wasser kürzere oder längere Zeit beließ, je nachdem sie mehr oder weniger Wasser infolge ihrer Hygroskopizität anziehen sollten.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Nach Herstellung wurden die Gemische noch im warmen Zustande in Kristallisierschalen gefüllt und sofort mit Paraffinöl übergossen, um Wasserabgabe an die Atmosphäre zu vermeiden. 48 Stunden nach der Herstellung wurde aus dem erstarrten Gemische ein größeres Stück ausgeschnitten und in einem luftdicht abgeschlossenen Glasgefäß gewogen. Dann wurde das Gewicht des Stückes in Petroleum ermittelt und auf Wasser umgerechnet. Das dazu nötige spezifische Gewicht des Petroleums wurde mit einem Sprengel'schen Pyknometer bestimmt. Die spezifischen Gewichte der reinen Gelatine sowie der 70 und 80 Proz. Gelatine enthaltenden Gemische wurden folgendermaßen gefunden:

Die feste Gelatine wurde in ganz kleine Stücke geschnitten, sorgfältigst getrocknet, in ein Pyknometergefäß gefüllt und nochmals getrocknet. Als Füllflüssigkeit benutzte ich Petroleum. Daß dieses den Raum zwischen den einzelnen Gelatineblättchen ganz ausfüllte, wurde das Pyknometer in einem Gefäß evakuiert, in das dann das Petroleum langsam eingelassen wurde, bis sich das Pyknometer vollständig gefüllt hatte. Das Ganze befand sich in einer Kältemischung, um ein Abdestillieren flüchtiger Bestandteile des Petroleums zu ver-

meiden. In der gleichen Weise wurde das spezifische Gewicht der 70 und 80 Proz. Gelatine enthaltenden Gemische bestimmt. Da aber diese beim Evakuieren Wasser verloren hätten, wurden die Pyknometer, nachdem das Gewicht mit Gelatine bestimmt war, sofort teilweise mit Petroleum gefüllt und dann erst evakuiert und ganz gefüllt.

Der Mittelwert für das spezifische Gewicht der reinen Gelatine war 1,346.

Da zahlreiche Untersuchungen gezeigt haben, daß auf verschiedene Eigenschaften der Gelatine (Elastizität, Viskosität usw.) die Vorgeschichte der Substanz von großem Einfluß ist, untersuchte ich, ob ein längeres Erwärmen auf 60 Grad das spezifische Gewicht der Gemische beeinflussen würde. Dazu wurde das spezifische Gewicht eines Gemisches sofort nach der Herstellung bestimmt und dann nochmals, nachdem es längere Zeit auf etwa 60 Grad gehalten wurde. In beiden Fällen aber ergab sich das gleiche spezifische Gewicht. Ich konnte also annehmen, daß durch die bei der Herstellung der verdünnteren Gemische nochmalige Erwärmung auf 60 Grad die Dichte der Ausgangslösung nicht geändert wurde.

Berechnung der Kontraktion.

Wenn p der Prozentgehalt an Gelatine, σ das spezifische Gewicht des Gemisches, s das der reinen Gelatine und das des Wassers = 1 ist, so ist das nach der Mischungsregel berechnete Volumen pro 100 Gewichtsteilen der Mischung:

$$V_{ber.} = \frac{p}{s} + \frac{100 - p}{1},$$

das gefundene Volumen $V_{gef.} = \frac{100}{\sigma}$.

Die Volumenänderung pro 100 Gewichtsteilen:

$$d = V_{ber.} - V_{gef.}$$

Bezogen auf das ursprüngliche Volumen ergibt sich die Kontraktion zu $\gamma = \frac{d}{V_{ber.}}$.

Man kann entweder annehmen, daß an der Kontraktion sich beide Komponenten beteiligen, indeß läßt sich der Anteil eines jeden in diesem Falle nicht berechnen, oder man nimmt mit Ch. Lüdeking an, daß allein das Wasser beteiligt ist, dann ist für die pro Volumeneinheit Wasser stattfindende Kontraktion:

$$\gamma_1 = \frac{d \cdot 1}{100 - p},$$

oder, daß allein die Gelatine beteiligt ist, dann ist die pro Volumeneinheit Substanz stattfindende Kontraktion:

$$\gamma_2 = \frac{d \cdot s}{p}.$$

Tabelle I.[1])

p	σ	$V_{ber.}$	$V_{gef.}$	d	γ_1	γ_2
5,573	1,017	98,569	98,283	0,286	0,00303	0,069
8,866	1,028	97,723	97,284	0,439	0,00482	0,067
11,369	1,037	97,080	96,454	0,626	0,00706	0,074
16,044	1,051	95,880	95,118	0,762	0,00908	0,064
18,125	1,062	95,346	94,276	1,070	0,01307	0,079
24,423	1,084	93,729	92,255	1,474	0,01951	0,081
28,242	1,097	92,747	91,122	1,625	0,02265	0,077
36,275	1,129	90,685	88,540	2,145	0,03366	0,079
71,083	1,295	81,747	77,220	4,527	0,15655	0,085
83,605	1,330	78,537	75,182	3,355	0,20460	0,072

Nach den Zahlen der 3. und 4. Kolumne sind die Kurven in Figur 1 gezeichnet; dabei wurde als Abszisse der Prozentgehalt an Gelatine, als Ordinate das berechnete bezw. das gefundene Volumen aufgetragen. Die beiden Kurven sind Gerade. Die Gerade, auf der die Punkte für die berechneten Volumina liegen, muß durch den Punkt $p = 0$, $V_{ber.} = 100$ und durch den Punkt $p = 100$, $V_{ber.} = \frac{100}{s}$ (Volumen der getrockneten Gelatine) gehen. Aus diesen Kurven wie aus den Zahlen ersieht man, daß die berechneten wie die experimentell gefundenen Volumina mit steigendem Prozentgehalt linear abnehmen.

[1]) Vergleicht man die Zahlen der obigen Tabelle mit den von Ch. Lüdeking gefundenen, so zeigt sich zunächst, daß der Gang der Kontraktion mit zunehmendem Prozentgehalt bei den beiden der gleiche ist. Zwischen den einzelnen Werten ergeben sich aber größere Differenzen, die einmal darin liegen, daß die bei den Versuchen benutzten Gelatinesorten verschieden sind; die von mir verwandte hatte ein spezifisches Gewicht von 1,346, die von Ch. Lüdeking benutzte 1,412. Andererseits war früher wohl nicht bekannt, ein wie langes Trocknen erforderlich ist, um alles Wasser aus der Gelatine zu entfernen. Auch beachtete Ch. Lüdeking nicht, daß beim Trocknen an der Luft sich keine homogenen Stücke bilden.

[2]) G. Quincke (Ann. d. Phys. **10**, 478 (1903) bestimmte gelegentlich einer Arbeit über Oberflächenspannungen das spezifische Gewicht von Gemischen mit verschiedenem Prozentgehalt an Gelatine. Aber auch er ging dabei von nicht wasserfreier Gelatine aus.

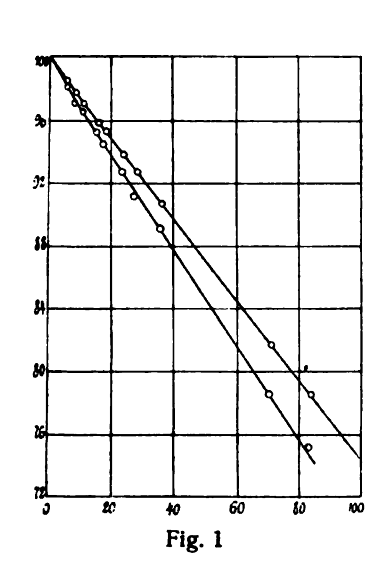


Fig. 1

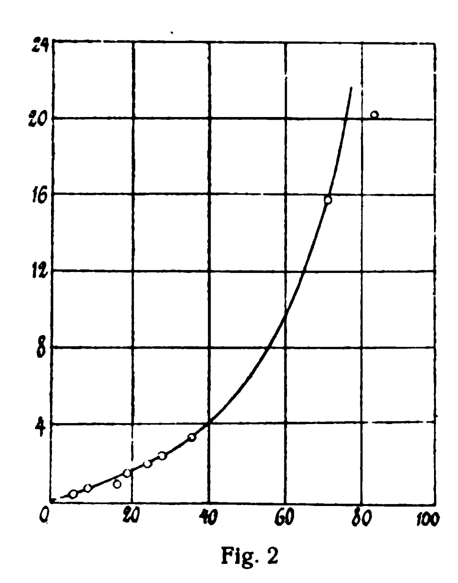


Fig. 2

Die Werte für γ_2 zeigen, daß die Kontraktion auf die Volumeneinheit der Gelatine bezogen von dem Prozentgehalt unabhängig ist.

Als Mittelwert für γ_2 ergibt sich 0,075.

Die Kontraktion auf 1 g Gelatine bezogen ist gleich 0,056.

Dasselbe lehrt uns auch eine Betrachtung der Kurven in Figur 1.

Aus den Zahlen der vorletzten Kolumne (γ_1) ist Figur 2 gezeichnet, dabei wurde als Abszisse wieder der Prozentgehalt an Gelatine, als Ordinate der zugehörige Wert für γ_1 aufgetragen. Die Kontraktion auf die Volumeneinheit Wasser bezogen steigt, wie die Zahlen selbst und Figur 2 zeigen, mit wachsendem Prozentgehalt erst langsam, dann schneller an. Die Kurve ist eine gleichseitige Hyperbel, wie aus folgender Ueberlegung ersichtlich ist:

$$\text{Es ist } \gamma_1 = \frac{d}{100 - p}.$$

Aus der Definition für γ_2 folgt, daß $d = \frac{\gamma_2 \cdot p}{s}$ ist. Diesen Wert oben eingesetzt, ergibt:

$$p \cdot \gamma_1 - 100 \cdot \gamma_1 + \frac{\gamma_2}{s} \cdot p = 0.$$

Diese Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen dem Prozentgehalt an Gelatine und der Kontraktion des Wassers auf die Volumeneinheit bezogen. Das ist aber die Gleichung einer gleichseitigen Hyperbel.

Für die zu dem Versuch verwandte Gelatine nimmt die Gleichung die spezielle Form an:

$$p \cdot \gamma_1 - 100 \cdot \gamma_1 + 0{,}056 \; p = 0.$$

Daß die p = 83,605 entsprechenden Punkte nicht auf der Kurve in Figur 1 und 2 liegen, erklärt sich aus einem kleinen Versehen während des Versuches.

2. Stärke-Wasser-Gemische.

Im Anschluß an die Versuche über die Gemische von Gelatine mit Wasser untersuchte ich solche von Stärke und Wasser in verschiedener Zusammensetzung. Waizenstärke, wie sie im Handel vorkommt, wurde fein gerieben, in einem Reagenzglas mit Wasser gemischt und das Ganze zu einer homogenen Masse gerührt. Das Reagenzglas befand sich dabei in einem Wasserbad, dessen Temperatur unter der Verkleisterungstemperatur blieb. 48 Stunden nach Herstellung wurde das Gemisch von der Glashülle befreit und aus den mittleren Schichten die für die Versuche nötigen Stücke ausgeschnitten.

Da auch die Stärke hygroskopisch ist, mußte der Prozentgehalt durch Gewichtsanalyse in der beschriebenen Weise festgestellt werden. Die spezifischen Gewichte der Gemische wie das der getrockneten Stärke wurden nach der obigen Methode bestimmt. Letzteres war 1,477. Auch die Kontraktion wurde in der gleichen Weise wie bei der Gelatine berechnet, und die in der folgenden Tabelle vorkommenden Größen haben die obige Bedeutung.

Tabelle II.

p	σ	$V_{ber.}$	$V_{gef.}$	d	γ_1	γ_2
9,71	1,035	96,86	96,68	0,18	0,0020	0,027
14,04	1,055	95,46	94,82	0,64	0,0074	0,067
24,61	1,099	92,04	90,95	1,09	0,0145	0,065
29,46	1,123	90,48	89,02	1,46	0,0207	0,073
41,38	1,185	86,63	84,35	2,28	0,0389	0,081

Die Funktionen $p - V_{ber.}$ und $p - V_{gef.}$ sind linear, was auch die graphische Darstellung in Figur 3 zeigt. Die Werte für γ_2 zeigen mit Ausnahme des ersten (hier dürfte ein Versuchsfehler vorliegen), daß die Kontraktion auf die Volumeneinheit der Stärke bezogen von dem Prozentgehalt unabhängig ist.

Als Mittelwert ergibt sich für $\gamma_2 = 0{,}071$.

Die Kontraktion auf 1 g Stärke bezogen = 0,048.

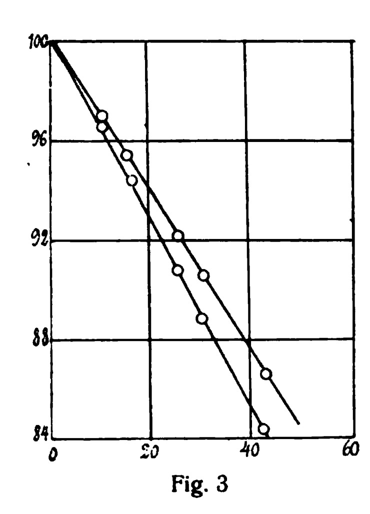


Fig. 3

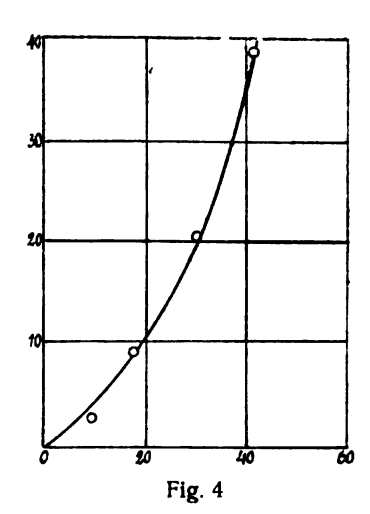


Fig. 4

Die graphische Darstellung des Zusammenhanges Prozentgehalt-Kontraktion des Wassers pro Volumeneinheit (Fig. 4) beweist, wie die Werte für γ_1 zeigen, daß diese mit steigendem Prozentgehalt zunimmt, und zwar nach einer hyperbolischen Kurve. Eine analoge Betrachtung wie oben zeigt, daß die Kurve in Figur 4 eine gleichseitige Hyperbel ist, dargestellt durch die Gleichung:

$$p \cdot \gamma_1 - 100 \cdot \gamma_1 + 0{,}048 \; p = 0.$$

Wie schon erwähnt, untersuchte H. Rodewald die Kontraktion der Stärke beim Quellen, also Gemische mit sehr hohem Prozentgehalt an Stärke. Aus den gefundenen Werten und der Kurve, Volumenkontraktion-Wassergehalt, ist ersichtlich, daß die Kontraktion der Stärke mit zunehmendem Wassergehalt erst stark, dann langsamer zunimmt, um sich einem konstanten Wert zu nähern. Besser noch als in der Originalarbeit ist dies in der Interpretation von Wo. Ostwald (Grundriß der Kolloidchemie) zu erkennen. Der konstante Wert, dem sich die von Wo. Ostwald gezeichnete Kurve (Volumenkontraktion der Stärke und Wassergehalt) nähert, liegt zwischen 0,045 und 0,053, stimmt also gut mit dem von mir gefundenen Wert überein.

3. Kolophonium-Terpentinöl-Gemische.

Gelegentlich der Untersuchungen des Ausdehnungskoeffizienten von Kolophonium mit Zusätzen von Terpentinöl fand ich, daß auch das System Kolophonium-Terpentinöl eine Volumenkontraktion erfährt. Abgewogene Mengen von reinstem Kolophonium (aus der chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt) wurden geschmolzen und dann Terpen-

tinöl in verschiedener Menge zugefügt, das Ganze gut gerührt und in die nötigen Formen gegossen. Nach dem Erkalten wurden die spezifischen Gewichte der Gemische durch Wägen in Luft und in destilliertem, luftfreien Wasser bestimmt. Das spezifische Gewicht des reinen Kolophoniums war 1,084, das des Terpentinöls bei 17,5 Grad gleich 0,887. Die Kontraktion wurde wie oben berechnet. Die gefundenen Werte enthält die folgende Tabelle, in der die Größen σ usw. die frühere Bedeutung haben. p bedeutet hier den Prozentgehalt an Terpentinöl.

Tabelle III.

p	σ	$V_{ber.}$	$V_{gef.}$	d	γ_1	γ_2
0	1,084	92,23	92,23	—	—	—
10	1,075	94,30	93,05	1,25	0,111	0,0151
20	1,065	96,35	93,85	2,50	0,111	0,0339
30	1,057	98,41	94,58	3,83	0,113	0,0593

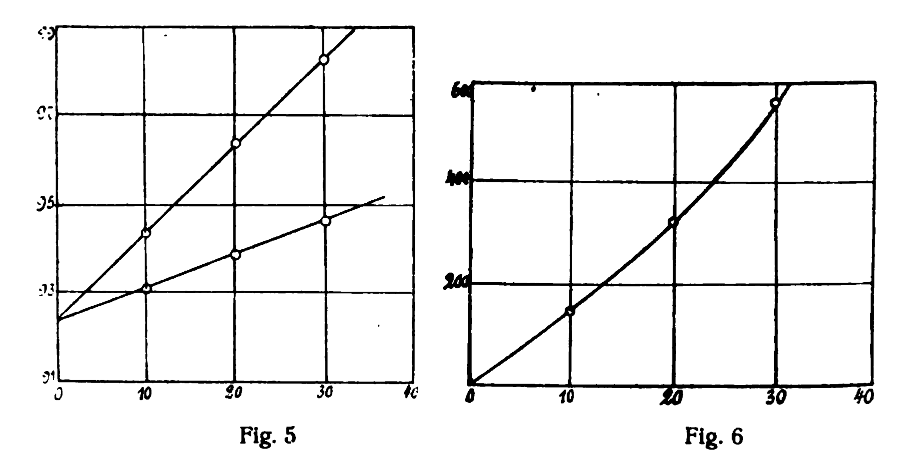


Fig. 5 Fig. 6

Aus den Zahlen wie aus den gezeichneten Kurven geht hervor, daß sowohl die berechneten wie die gefundenen Volumina mit steigendem Prozentgehalt an Terpentinöl linear zunehmen. Daraus ergeben sich die gleichen Schlußfolgerungen wie oben. Die Kontraktion des Terpentinöls ist vom Prozentgehalt unabhängig, die des Kolophoniums auf die Volumeneinheit bezogen wächst mit steigendem Prozentgehalt an Terpentinöl nach einer gleichseitigen Hyperbel. Ihre Gleichung lautet:

$$p \cdot \gamma_2 - 100 \cdot \gamma_2 + 0,136 \cdot p = 0.$$

2. Teil.

Versuche über die Schmelzwärme von Kolloiden.

Zweck der folgenden Untersuchungen war, festzustellen, ob beim Uebergang einer kolloiden Lösung von dem festen in den flüssigen Zustand ein merklicher Wärmeverbrauch stattfindet. Als Versuchssubstanz dienten Kolophonium - Terpentinöl - Gemische und Gelatine-Wasser - Gemische.

Der Schmelzpunkt von Kolloiden, bezw. die Temperatur, bei der sich der Uebergang von dem festen in den flüssigen Zustand vollzieht, war der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Neben Wo. Pauli und P. Rona[1]), W. Pascheles[2]) haben C. C. von der Heide[3]), E. Fraas[4]) den Schmelzpunkt von Gelatine-Wasser-Gemischen in verschiedener Konzentration bestimmt. Wo. Pauli und P. Rona, W. Pascheles, B. D. Steele[5]) untersuchten den Einfluß von Kristalloiden auf die Lage des Schmelzpunktes.

Meine Versuchsanordnung war folgende: In der Mitte eines zylindrischen Glasgefäßes, das mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt war, befand sich die eine Lötstelle eines Eisen-Konstantan-Thermoelementes, in gleicher Höhe an der Außenwand des Gefäßes die andere Lötstelle. In den Stromkreis des Thermoelementes wurde ein empfindliches Deprez-Galvanometer eingeschaltet. Erhitzt man das Gefäß mit dem Thermoelement in einem Bade auf verschiedene Temperaturen t^0 und taucht es dann in ein solches von $(t + x)^0$, so nimmt der ursprüngliche Ausschlag des Galvanometers allmählich und gleichmäßig infolge der Wärmeleitung ab, falls in dem Intervall von t^0 bis $(t + x)^0$ keine Aggregatzustandsänderung oder kein anderer Prozeß mit Wärmeverbrauch eintritt. Findet aber ein solcher statt, so muß, falls mit ihm ein Wärmeverbrauch verbunden ist, der Rückgang des Galvanometers langsamer erfolgen als im ersteren Falle, ja eventuell wird es eine Zeitlang stehen bleiben; im entgegengesetzten Falle findet er hier wie dort in gleicher Weise statt. Die Versuchsanordnung im einzelnen ist aus der Figur 7 ersichtlich, in der G der zur Aufnahme der Versuchssubtanz bestimmte 4 cm weite und 35 cm lange Glas-

[1]) Wo. Pauli und P. Rona, Wien. Ber. **26**, 283 (1900). Pflüger's Arch. **78**, 314 (1902).

[2]) W. Pascheles (Wo. Pauli), Arch. f. d. ges. Physiol. **71**, 1 (1898).

[3]) C. C. von der Heide, Münch. Diss. 1897.

[4]) E. Fraas, Wied. Ann. **53**, 1074 (1894).

[5]) B. D. Steele, Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 689 (1902).

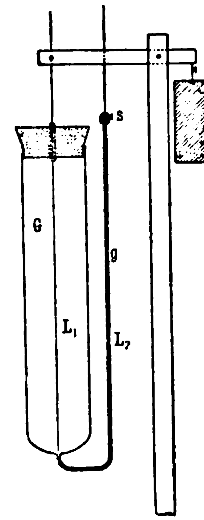


Fig. 7

zylinder, g ein unten an das Gefäß angesetztes Glasröhrchen ist, das den Draht des Thermoelementes aufnimmt; L_1 und L_2 sind die beiden Lötstellen des Elementes. Das an dem Hebel befestigte Gewicht diente dazu, um den Draht des Thermoelementes stets straff zu spannen.

Der Ausschlag an dem Galvanometer wurde von Minute zu Minute abgelesen und die erhaltenen Resultate graphisch aufgetragen, wobei als Abszissen die Minuten, als Ordinaten die Ausschläge des Galvanometers dienten.

Vorversuche.

Zunächst untersuchte ich reines Paraffin, das nach früheren Versuchen eine Schmelzwärme besitzt und in einem sehr kleinen Temperaturintervall, bei etwa 53°, schmilzt. Zuerst wurde das eine Wasserbad auf 15,5°, das andere auf 21,2° gebracht, in diesem Intervall schmolz das Paraffin nicht, dann wurde das eine auf 49,7°, das andere auf 56,1° gebracht, der Schmelzpunkt lag dazwischen. Die Resultate enthalten die Tabellen und die Kurven. Dabei ist t = Minuten[1]), α = Ausschläge des Galvanometers[1]), ϑ_1 die Temperatur des einen, ϑ_2 die des zweiten Bades.

Tabelle IV (Kurve I, Figur 8).

$\vartheta_1 = 15{,}5^0$. $\vartheta_2 = 21{,}2^0$.

t	2	4	6	8	10	12	14
α	106,2	93,1	79,0	65,2	53,7	44,4	36,7
t	16	19	20	25	30	36	
α	30,2	22,5	20,3	12,7	8,4	6,0	

Tabelle V (Kurve II, Figur 8).

$\vartheta_1 = 49{,}7^0$. $\vartheta_2 = 56{,}1^0$.

t	1	2	3	4	5	6	8	10
α	135,9	134,4	133,2	132,0	130,7	130,6	130,9	130,7
t	15	20	25	30	37	40	45	50
α	130,1	130,3	129,6	129,7	130,0	130,1	129,2	128,8
t	54	58	63	66	75	80	90	100
α	127,2	126,0	125,0	124,6	122,0	120,7	117,6	114,4
t	109	120	125	130	135	140	145	150	160
α	108,3	100,9	97,0	91,3	80,7	28,0	10,5	7,8	6,7

[1]) Der Vereinfachung halber nur von 2 zu 2 bzw. 5 zu 5 Minuten angegeben.

Aus Tabelle IV und Kurve I, wie aus der Theorie der Wärmeleitung für einen Körper ohne besonderen Wärmeverbrauch, folgt, daß die Temperatur in der Mitte des Paraffins nach dem Einsetzen in das wärmere Bad rasch steigt, um dann ganz allmählich die Außentemperatur anzunehmen. Anders verhält es sich bei Kurve II, die einem Intervall zwischen Außen- und Innentemperatur entspricht, innerhalb dessen der

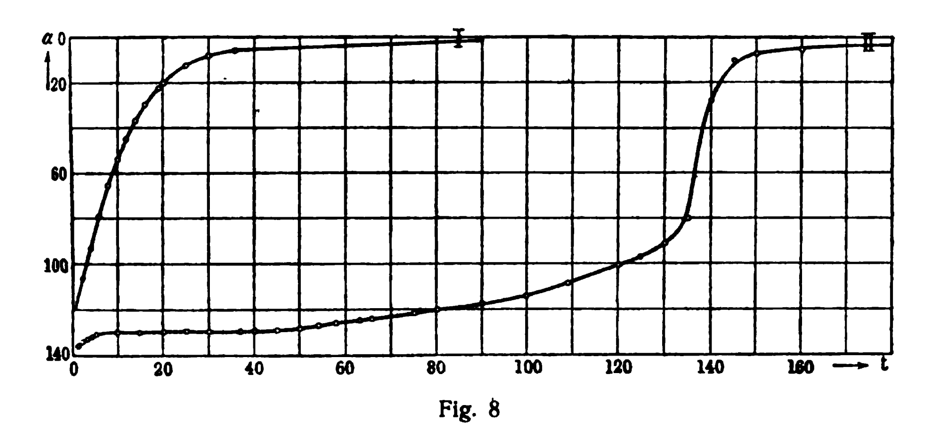


Fig. 8

Schmelzpunkt des Paraffins liegt. In diesem Falle steigt die Innentemperatur offenbar bis zum Schmelzpunkt und bleibt längere Zeit, steigt dann erst ganz allmählich, um, wie die Beobachtung zeigt, sich sehr rasch der Außentemperatur zu nähern, wenn auch sie selbst erst nach geraumer Zeit erreicht wird. Der plötzliche rasche Anstieg dürfte auf Konvektionsströme zurückzuführen sein, dle nach dem Flüssigwerden der Substanz auftreten.

Mit ungebleichtem Bienenwachs, das allmählich erweicht, machte ich die entsprechenden Versuche. Schon Th. Wimmel[1]) betont, daß dieses beim Abkühlen vor dem Erstarren erst salbenartig wird, daß aber dessen Temperatur bei diesem Vorgang doch längere Zeit konstant bleibt. Den Hauptschmelzpunkt fand ich bei 64,5 °.

Tabelle VI (Kurve I, Figur 9).

$\vartheta_1 = 18{,}0^0$. $\vartheta_2 = 24{,}2^0$.

t	2	4	6	8	10	12	14	16
α	120,0	111,5	100,7	88,8	78,2	68,6	60,7	53,8
t	18	20	25	30	36	40	50	60
α	47,4	42,0	31,5	24,2	17,3	13,6	7,9	4 7

[1]) Th. Wimmel, Pogg. Ann. **133**, 121 (1868).

Tabelle VII (Kurve II, Figur 9).

$\vartheta_1 = 62{,}4^0$. $\vartheta_2 = 66{,}5^0$.

t	2	4	6	8	10	12	14	16	18
α	89,0	88,8	88,1	87,0	86,2	85,4	83,8	82,3	80,4
t	20	25	30	35	41	45	50	60	70
α	78,2	70,1	59,1	44,1	29,6	21,8	14,7	9,0	1,9

Die Kurve I in Figur 9 entspricht der Kurve I in Figur 8. Nur steigt sie langsamer an als die entsprechende Kurve für Paraffin, was zum Teil in der verschiedenen Wärmeleitfähigkeit der Substanzen

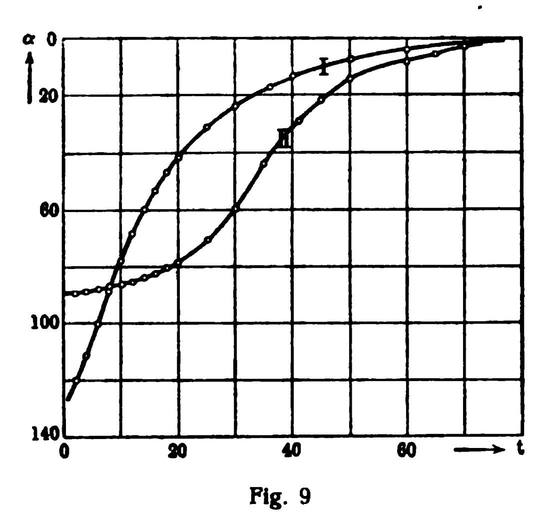


Fig. 9

begründet ist. Tabelle VII und Kurve II Figur 9 zeigen, daß, wenn die von außen kommende Wärme zum Schmelzen des Wachses verwendet wird, die Innentemperatur erst langsam, dann schneller ansteigt, um sich schließlich dann wieder ganz allmählich der Außentemperatur zu nähern. Der schnellere Anstieg dürfte wieder von Konvektionsströmen herrühren, die wohl zugleich mit einem Farbenumschlag, der an dem Wachs zu beobachten war, nach etwa 20 Minuten auftraten.

1. Kolophonium-Terpentinöl-Gemische.

Nachdem so der Gang der Erscheinung für Körper mit plötzlichem und allmählichem Schmelzen verfolgt war, habe ich entsprechende Versuche mit Kolophonium, mit und ohne Zusätzen von Terpentinöl, die in der oben angegebenen Weise hergestellt wurden, angestellt.

Vom Kolophonium läßt sich nicht ein auch nur einige Grade umfassendes Temperaturintervall angeben, innerhalb dessen sich der

Uebergang von dem festen in den flüssigen Zustand vollzieht. Kolophonium wird mit steigender Temperatur allmählich weich, dann plastisch, und erst über 100° dickflüssig. Sank eine in die Masse der Substanz eingeschlossene, kleine Bleikugel infolge der Schwere ein, so betrachtete ich die Substanz als flüssig. Zunächst wurden Versuche mit reinem Kolophonium angestellt, deren Resultate in den folgenden Tabellen VIII und IX enthalten sind.

Tabelle VIII (Kurve I, Figur 10).

$\vartheta_1 = 27,3^0$. $\vartheta_2 = 33,8^0$.

t	3	6	8	10	12	14	16	18
α	138,2	133,7	126,8	118,4	109,7	100,3	91,3	82,9
t	20	25	30	40	50	60	70	80
α	75,1	58,0	45,0	26,7	14,3	8,1	4,8	2,8

Tabelle IX (Kurve II, Figur 10).

$\vartheta_1 = 61,8^0$. $\vartheta_2 = 68,0^0$.

t	2	4	6	8	10	12	14	16	
α	136,7	136,5	134,0	129,2	121,2	112,3	103,7	94,2	
t	18	20	25	30	40	50	60	70	80
α	86,0	77,8	60,0	45,7	26,3	14,5	8,9	4,9	3,0

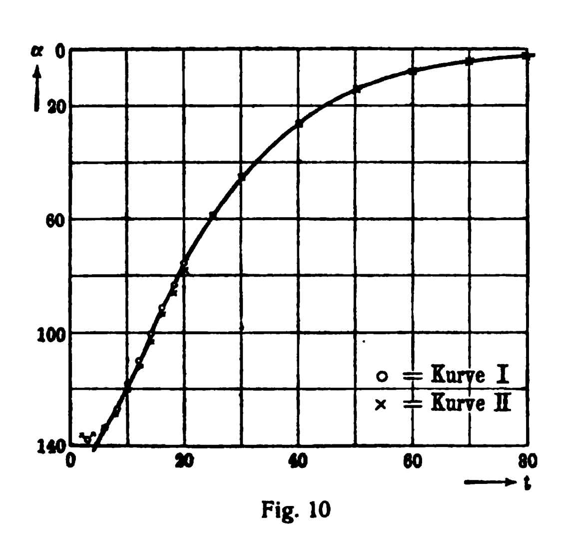


Fig. 10

Tabelle VIII bezieht sich auf das Temperaturintervall, bei dem, wie später gezeigt wird, unregelmäßige Aenderungen des Ausdehnungskoeffizienten auftreten, in dem Temperaturintervall der Tabelle IX tritt der Uebergang in den flüssigen Zustand ein. Die beiden nach

diesen Tabellen gezeichneten Kurven stimmen genau überein und zeigen den normalen Typus[1]); es tritt somit sowohl bei der Temperatur, bei der der Ausdehnungskoeffizient sich unregelmäßig ändert, als auch bei der Schmelztemperatur kein merklicher Wärmeverbrauch auf.

Die folgenden Tabellen X und XI enthalten die Resultate für Kolophonium mit 20 Proz. Terpentinöl.

Tabelle X (Kurve I, Figur 11)

$\vartheta_1 = 19{,}2^0$. $\vartheta_2 = 25{,}4^0$.

t	2	4	6	8	10	12	14	16	
α	125,3	124,8	122,8	115,8	107,8	98,8	89,8	81,0	
t	18	20	25	30	41[30]	51	60	70	97
α	72,9	65,6	48,7	37,8	19,5	11,1	6,5	3,8	0,5

Tabelle XI (Kurve II Figur 11)

$\vartheta_1 = 39{,}2^0$. $\vartheta_2 = 45{,}4^0$.

t	2	4	6	8	10	12	14	16[15]		
α	138,6	138,0	134,7	128,5	119,6	110,5	100,8	90,6		
t	18	20	25	30	40	50	60	70	90	100
α	83,4	75,3	57,7	44,1	26,3	16,6	10,4	5,5	2,8	1,3

Bei 39,2° war die Substanz noch fest, bei 45,4° nicht mehr.

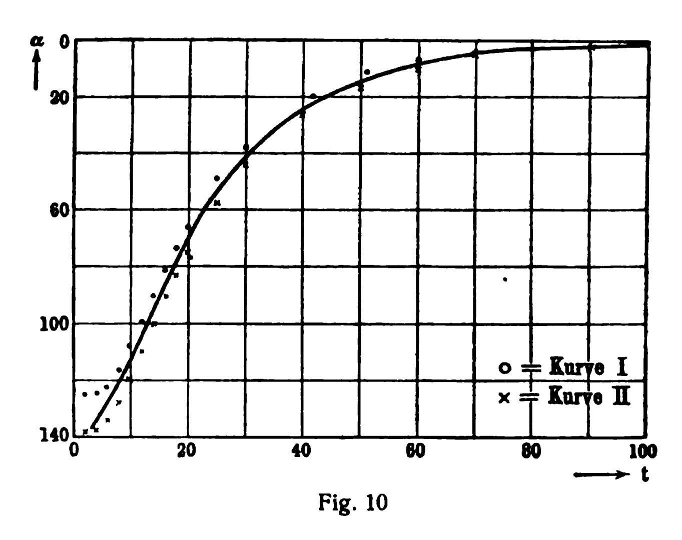


Fig. 10

[1]) Die kleinen Abweichungen rühren hier wie bei den späteren Versuchen von dem Schwanken der Temperatur des Wasserbades her.

Tabelle X und XI stimmen wieder überein, und die nach ihnen gezeichneten Kurven decken sich nahezu. Kolophonium mit Terpentinölzusatz besitzt also auch keine merkliche Schmelzwärme. Auch Versuche bei verschiedenen anderen Temperaturen ergaben dasselbe Resultat. In dem Intervall 78,7 ° und 84,8 ° konnten keine Versuche mehr angestellt werden, weil die Ausschläge des Galvanometers zu schwankend wurden.

2. Gelatine-Wasser-Gemische.

Versuche an Gelatine-Wasser-Gemischen mit verschiedenem Prozentgehalt an Gelatine ergaben folgendes:

Prozentgehalt des Gelatine-Wasser-Gemisches gleich 6.

Tabelle XII (Kurve I, Figur 12)

$\vartheta_1 = 19{,}2^0$. $\vartheta_2 = 25{,}4^0$.

t	2	4	6	8	10	13	14
α	108,3	99,5	84,3	68,6	55,4	40,0	36,9
t	16	18	20	25	30	40	50
α	29,1	23,5	18,9	10,6	6,7	2,1	0,6

Tabelle XIII (Kurve II, Figur 12)

$\vartheta_1 = 28{,}3^0$. $\vartheta_2 = 34{,}6^0$.

t	2	4	6	8	10	12	14
α	117,0	106,6	89,6	73,3	59,2	47,6	38,5
t	16^{28}	18	20	25	30	40	52
α	29,3	24,7	19,7	11,7	7,1	2,5	0,8

Tabelle XIV (Kurve III, Figur 12)

$\vartheta_1 = 35{,}3^0$. $\vartheta_2 = 41{,}4^0$.

	0^{20}	1	2	3	4	5	6	7
α	113,5	85,0	60,8	45,0	33,5	25,0	18,8	14,4
t	8	9	10	12	14	16	20	23
α	11,6	9,7	8,4	6,4	5,0	4,1	2,9	2,2

Die nach Tabelle XII gezeichnete Kurve I, Figur 12, zeigt den normalen Typus wie die früheren Kurven I. Die nach Tabelle XIII gezeichnete Kurve II zeigt den gleichen Verlauf. Es tritt, wie bei dem Kolophonium, keine Schmelzwärme auf. Tabelle XIV entspricht Temperaturen, bei denen die Substanz bereits flüssig war. Tabelle wie Kurve zeigen, daß die Innentemperatur hier erst sehr rasch zunimmt — was auf Konvektionsströme zurückzuführen ist — dann aber erst allmählich die gleiche Höhe wie außen erreicht.

Prozentgehalt des Gelatine-Wasser-Gemisches gleich 34.

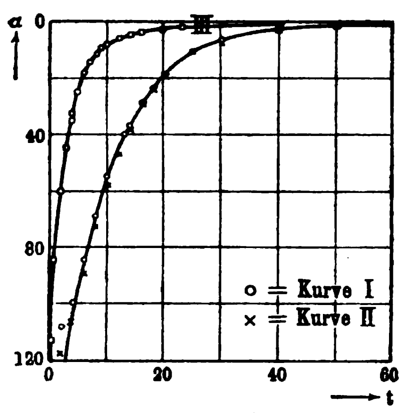


Fig. 12

Tabelle XV (Kurve I, Figur 13)

$\vartheta_1 = 16,0^0$. $\vartheta_2 = 22,2^0$.

t	2	4	6	8	10	12	14	16
α	109,9	102,8	89,2	75,1	61,9	51,9	41,8	34,5
t	18	20	25	30	40	50	60	80
α	28,6	23,6	15,0	9,8	4,8	2,4	1,7	0,6

Tabelle XVI (Kurve II, Figur 13)

$\vartheta_1 = 34,8^0$. $\vartheta_2 = 41,0^0$.

t	2	4	6	8	10	12	14
α	110,8	104,4	91,0	77,1	63,9	54,0	45,4
t	16	18	20	25	30	40	52
α	38,3	32,6	27,4	17,5	11,7	4,6	2,0

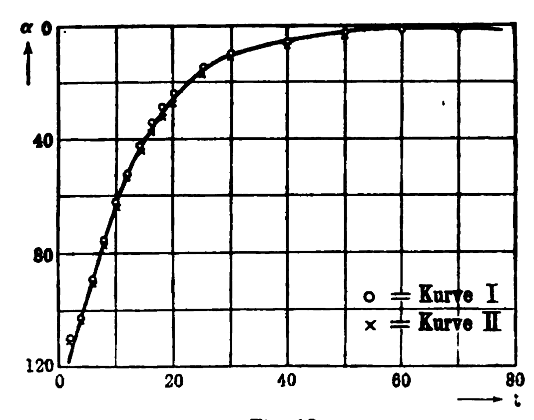


Fig. 13

Die nach Tabelle XV und XVI gezeichneten Kurven decken sich auch hier, und *es tritt demnach auch hier beim Schmelzen kein merklicher Wärmeverbrauch auf.* Eine 18 Proz. Gelatine enthaltende Lösung gab ganz dieselben Resultate.

Zahlreiche Versuche darüber, ob die Zeitdauer, die seit der Herstellung des Gemisches bis zum Versuch verstrichen war, auf den Gang von Kurven, die wie die früheren konstruiert waren, einen Einfluß hat, ergaben durchweg ein negatives Resultat.

Schließlich ließ ich ein flüssiges Gemisch auch erstarren. Die aus diesem Versuch gewonnene Kurve zeigte ebenfalls keine Abweichung.

3. Teil.

Versuche über den Ausdehnungskoeffizienten von Kolloiden.

Im Anschluß an die eben mitgeteilten Versuche über das Verhalten von Kolloiden beim Schmelzen schien es von Interesse, ihre Volumenänderung hierbei und überhaupt ihre Volumenänderung bei der Erwärmung zu untersuchen.

Aus der sehr spärlichen Literatur über den Ausdehnungskoeffizienten kolloider Lösungen sei auf die Versuche von H. *Rodewald* hingewiesen. Er bestimmte den mittleren Ausdehnungskoeffizienten von Stärke mit verschiedenem Wassergehalt in dem Temperaturintervall $0-20^0$ und fand, daß er linear mit dem Wassergehalt zunimmt.

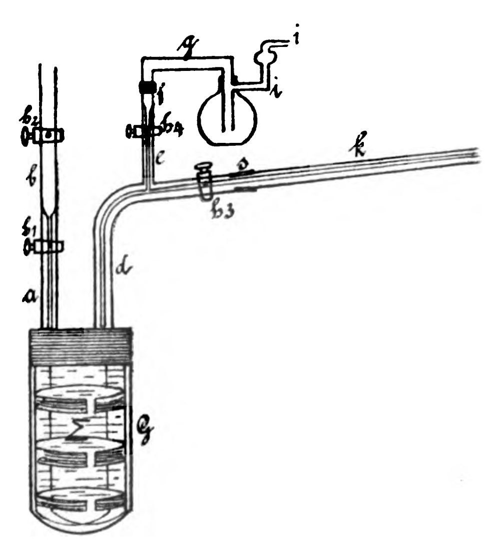


Fig. 14

Zur Ausführung meiner Versuche benutzte ich ein Dilatometer, das im Anschluß an ein von E. Wiedemann[1]) benutztes konstruiert wurde (Figur 14). Ein 3,5 cm weiter und 22 cm langer Glaszylinder war mit einem zweimal durchbohrten Gummipfropfen fest verschlossen. Durch die eine Durchbohrung führte ein Kapillarrohr, das zwei Glashähne ungefähr im Abstand von 10 cm trug und zwischen den Hähnen erweitert war. In die andere Durchbohrung führte eine Kapillare, die ungefähr 15 cm über dem Stopfen fast rechtwinklig abgebogen war und in ein T-Stück endete. Beide Aeste waren mit einem Hahn abschließbar. In den fast horizontalen Ast wurde ein langes Kapillarrohr k mittels Kapillarschliffes eingesetzt und darin die Verschiebungen der dilatometrischen Flüssigkeit an einer Spiegelskala abgelesen. Der andere Ast des T-Stückes führte zu einer Glasflasche, die mit der Luftpumpe verbunden war. Das Dilatometer befand sich in einem großen Wasserbad. Durch Aufgießen von Paraffinöl auf das Wasser wurde ein Abkühlen der Oberfläche durch Verdampfen hintangehalten. Die Temperatur des Bades wurde mittels Fernrohrs an einem in Zehntelgrade geteilten Thermometer abgelesen.

Um zu vermeiden, daß die zu untersuchenden Substanzen an der Glaswand anklebten und so die Verschiebungen der dilatometrischen Flüssigkeit in der Kapillare nicht die ganze Volumenausdehnung angeben würden, wurden sie nicht direkt in das Dilatometer, sondern in zylindrische Formen gegossen, deren Durchmesser nur etwas kleiner war, als der des Dilatometers. Durch eine besondere Vorrichtung aus Messingdraht wurde erreicht, daß die Substanz nirgends die Glaswand berührte, überall von der dilatometrischen Flüssigkeit umgeben und auch nach dem ersten Erweichen ihr der nötige Halt noch verliehen war.

Zunächst wurde die dilatometrische Flüssigkeit in der Glasflasche W selbst luftfrei gemacht und das Gewicht des Substanzzylinders ermittelt (bei den Gelatine-Wassergemischen unter Paraffinöl in dem Dilatometergefäße selbst), dann das Dilatometer mit der Substanz durch den Gummistopfen gut abgeschlossen, die Verbindung mit der Luftpumpe hergestellt, Hähne h_2 und h_3 geschlossen. Nachdem die Luft zum Teil aus dem Gefäß entfernt war, wurde W mit der Atmosphäre verbunden und so die Flüssigkeit durch den äußeren Luftdruck in das Dilatometer getrieben. Diese trieb die noch vorhandene Luft durch h_1 nach b, diesen Raum noch teilweise ausfüllend. Dann wurde h_1

[1]) E. Wiedemann, Wied. Ann. **3**, 237 (1878); **17**, 561 (1882).

geschlossen; das Dilatometer enthielt keine Luftblasen mehr. Nach Einsetzen des Kapillarrohres ließ ich die Flüssigkeit bis zu einer gewissen Stelle ansteigen, brachte das Wasserbad auf die tiefste Temperatur und steigerte diese um je 5^0, sobald die innersten Teile der Substanz die jeweilige Temperatur des Wasserbades angenommen hatten. Wie lange dieses dauert, wurde mit dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Apparate ermittelt. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in eine Umgebung gebracht, deren Temperatur um etwa 5^0 höher lag, wie ihre eigene, und die Zeit gemessen, nach der das Galvanometer keinen merklichen Ausschlag mehr zeigte, was bei den Gelatine-Wasser-Gemischen nach etwa 48 Minuten, bei den Kolophoniumzylindern nach etwa 62 Minuten eintrat. Der Sicherheit halber wurden die Substanzen stets noch 15 Minuten länger in dem konstanten Wasserbad gelassen.

Da die Kapillare die während des ganzen Versuches aus dem Dilatometer austretende Flüssigkeit nicht fassen konnte, so wurde der Fadenmeniskus nach einer Temperatursteigerung um etwa 5 bis 6^0 wieder an den Anfangspunkt der Skala zurückgezogen, wobei darauf geachtet wurde, daß möglichst wenig Flüssigkeit an den Innenwänden der Kapillare hängen blieb.

Messungen.

Die Beiträge, die der Gummistopfen und das Messinggestell zur Verschiebung der dilatometrischen Flüssigkeit in der Kapillare lieferten, konnten vernachlässigt werden, da sie nur etwa 0,2 Proz. der Gesamtausdehnung betrugen. Die Volumenzunahme der Substanz bei einer Temperatursteigerung um 5^0 erhält man, wenn man die Verschiebungen des Fadens in der Kapillare mit ihrem Querschnitt $q = 0{,}49$ qmm multipliziert, dazu die Volumenzunahme des Glases in diesem Temperaturintervall addiert und von der Summe die Volumenzunahme der dilatometrischen Flüssigkeit subtrahiert. Da jedoch der Faden in der Kapillare nicht die Temperatur der Substanz, sondern nur die Temperatur der umgebenden Luft hat, so ist an der abgelesenen Verschiebung folgende Korrektion anzubringen. Es seien $l_1, l_2 \dots l_n$, allgemein l_i, die beobachteten Verschiebungen bei der Erwärmung um $t_i - t_{i-1}$ $(i = 1, 2, \dots n)$ Grad und ϑ_i die Temperatur der umgebenden Luft, dann ist die Gesamtverschiebung bis zur Temperatur $t_n = \sum_1^n i \frac{l_i}{1 + \alpha_i \vartheta_i} \cdot (1 + \alpha'_n t_n)$, wobei α der mittlere Ausdehnungskoeffizient der dilatometrischen Flüssigkeit zwischen t_0 und ϑ_i^0 und α'_n der mittlere Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit zwischen t_0 und t_n ist.

Der Ausdehnungskoeffizient der untersuchten Substanz berechnet sich aus folgender Formel:

$$\alpha = \frac{V_{t_{n-1}} - V_{t_n}}{V_0 (t_n - t_{n-1})},$$

wobei V_{t_n} das Volumen der Substanz bei der Temperatur t_n,
$V_{t_{n-1}}$ das Volumen der Substanz bei der Temperatur t_{n-1},
V_0 das Volumen der Substanz bei der Temperatur t_0 ist.

V_{t_n} ergibt sich also

$$= V_0 + \left(\sum_1^n i \frac{l_i}{1 + \alpha_i \vartheta_i} (1 + \alpha'_n t_n)\right) \cdot q + (V_0 + v_0)(1 + \alpha'' t_n) - v_0 (1 + \alpha'_n t_n);$$

hier ist v_0 das Volumen der dilatometrischen Flüssigkeit bei 0°, α'' der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases. Die einzelnen Volumina wurden ermittelt aus dem Gewicht der betreffenden Substanz und ihrem spezifischen Gewicht bei einer bestimmten Temperatur, und durch Extrapolation das Volumen bei 0°. Durch besondere Versuche wurde nachgewiesen, daß eine Korrektion der Temperatur wegen des herausragenden Fadens des Thermometers nicht nötig war, da sie gegen die übrigen Fehlerquellen verschwand.

1. Gelatine-Wasser-Gemische.

Als dilatometrische Flüssigkeit benutzte ich bei dieser Versuchsreihe Paraffinöl. Da dieses keine chemisch wohl definierte Flüssigkeit ist, so beschaffte ich mir von ihm eine größere Menge und bestimmte den Ausdehnungskoeffizienten mittels eines Sprengel'schen Pyknometers für verschiedene Temperaturen. Es ergab sich in dem benutzten Temperaturintervall von 0° bis 80° als nahezu konstant zu 0,000737.

In den folgenden Tabellen bedeutet p den Prozentgehalt des Gelatine-Wasser-Gemisches an Gelatine, s das spezifische Gewicht des Gelatine-Wasser-Gemisches, V_0 das Volumen des Gelatine-Wasser-Gemisches bei 0°, v_0 das Volumen des Paraffinöls im Dilatometer bei 0°.

In Tabelle XVII bedeutet t_1 die Anfangs-, t_2 die Endtemperatur eines Intervalls, innerhalb dessen die Verschiebung l des Fadenendes in der Kapillare abgelesen wurde, ϑ_0 die Temperatur der umgebenden Luft während der Ablesung von t_2, α den nach obiger Formel berechneten Ausdehnungskoeffizienten in dem Temperaturintervall $t_{n-1} - t_n$; $t_m = \frac{t_{n-1} + t_n}{2}$ die dem Ausdehnungskoeffizienten entsprechende mittlere Temperatur.

Tabelle XVII (siehe Figur 15)

$p = 33{,}9$; $s_{20} = 1{,}124$.

$V_0 = 108{,}64$ ccm; $v_0 = 45{,}67$ ccm.

t_1	t_2	ϑ_0	l	$\alpha\, 10^6$	t_m
4,68	10,37	11,4	737	303	7,52
10,39	15,06	11,3	640	340	12,72
15,20	20,52	11,2	792	399	17,86
20,54	26,35	19,9	977	488	23,44
26,37	31,88	18,2	984	548	29,12
31,88	36,12	17,0	731	525	34,00
36,12	41,23	14,5	885	539	38,67
41,25	46,64	14,0	965	564	43,95
46,64	52,39	13,7	1030	573	49,51
52,40	57,80	13,5	1002	610	55,10
57,78	63,49	13,2	1084	634	60,63
63,51	69,17	13,0	1088	657	65,84
69,18	74,77	12,5	1106	691	71,97

Zwischen 36,12° und 41,25° trat der Uebergang von dem festen in den flüssigen Zustand ein.

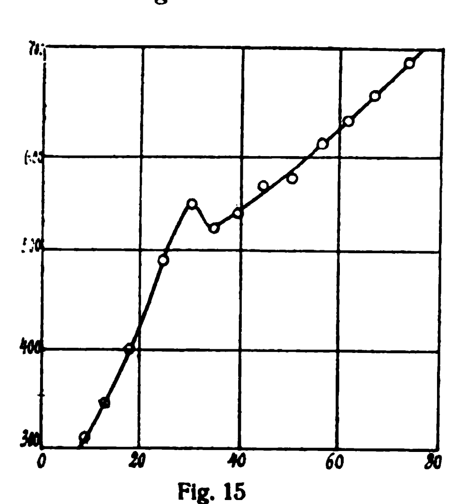


Fig. 15

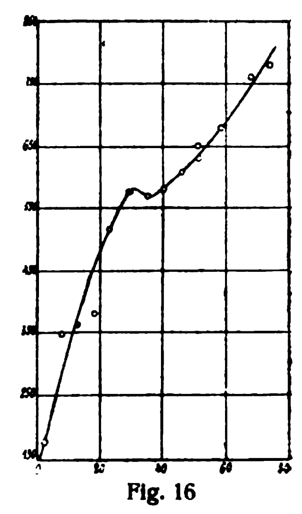

Fig. 16

Tabelle XVIII (siehe Figur 16)

$p = 27{,}9$; $s = 1{,}098$.

$V_0 = 116{,}26$ ccm; $v_0 = 30{,}88$ ccm.

t_m	3,3	8,6	13,8	19,1	24,3	30,4	36,2
$\alpha\, 10^6$	183	349	365	379	519	581	570
t_m	41,6	47,0	52,2	59,3	63,8	69,0	75,2
$\alpha\, 10^6$	583	613	644	682	674	765	780

Zwischen 33,8° und 38,6° trat der Uebergang von dem festen in den flüssigen Zustand ein.

Tabelle XIX (siehe Figur 17)

$p = 11,4$; $s = 1,037$

$V_0 = 107,29$ ccm; $v_0 = 33,68$ ccm.

t_m	2,9	8,3	13,5	17,3	21,5	26,6	30,9
$\alpha\, 10^6$	118	160	277	324	373	367	418
t_m	34,9	39,0	44,4	50,2	55,9	62,0	
$\alpha\, 10^6$	445	484	483	547	566	632	

Zwischen 29,1° und 32,7° trat der Uebergang von dem festen in den flüssigen Zustand ein.

2. Gemische mit Zusätzen von Glyzerin.

Bei den folgenden zwei Versuchen wurde einem flüssigen Gelatine-Wasser-Gemische von p-Proz. Gelatinegehalt p'-Proz. Glyzerin vom spezifischen Gewicht 1,228 — also selbst 13,6 Proz. Wasser enthaltend[1]) — zugesetzt, das ganze Gemisch tüchtig verrührt und in die notwendigen Formen gegossen.

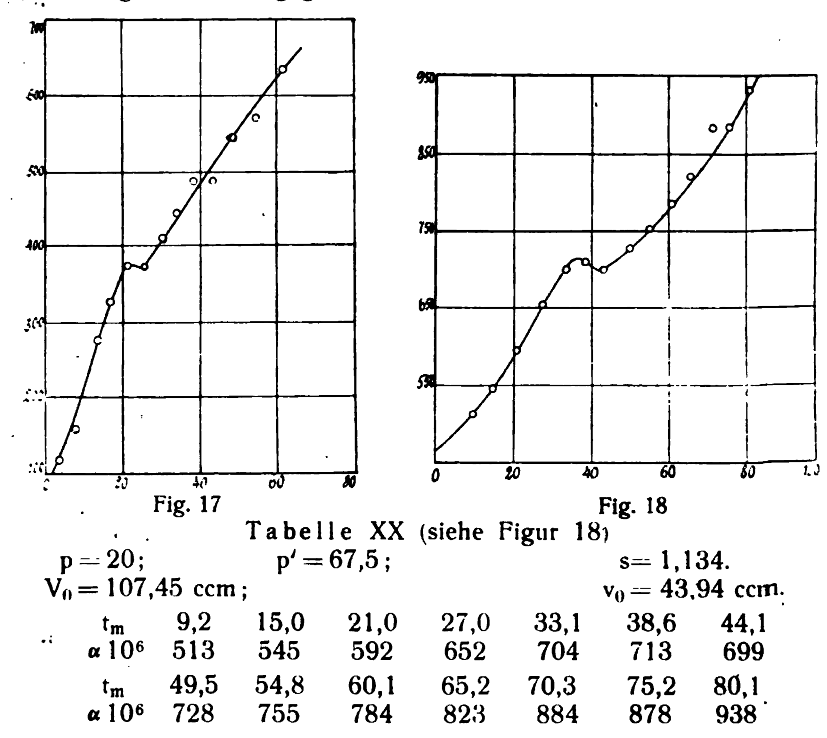


Fig. 17 Fig. 18

Tabelle XX (siehe Figur 18)

$p = 20$; $p' = 67,5$; $s = 1,134$.

$V_0 = 107,45$ ccm; $v_0 = 43,94$ ccm.

t_m	9,2	15,0	21,0	27,0	33,1	38,6	44,1
$\alpha\, 10^6$	513	545	592	652	704	713	699
t_m	49,5	54,8	60,1	65,2	70,3	75,2	80,1
$\alpha\, 10^6$	728	755	784	823	884	878	938

[1]) H. Landolt und R. Börnstein, Phys.-chem. Tabellen 5. Aufl. (Berlin 905), 366.

Zwischen 30,3° und 35,9° trat der Uebergang von dem festen in den flüssigen Zustand ein.

Tabelle XXI (siehe Figur 19)

$p = 27,9$; $p' = 71,5$; $s = 1,150$.
$V_0 = 114,75$ ccm; $v_0 = 33,40$ ccm.

t_m	2,8	7,9	13,0	17,8	23,5	29,1	34,3	39,8	45,1
$\alpha 10^6$	487	527	569	574	612	710	761	743	727
t_m	49,5	55,2	61,6	67,3	73,2	79,6	85,4	91,0	
$\alpha 10^6$	735	735	776	788	840	854	850	934	

Zwischen 37,2° und 42,5° trat der Uebergang von dem festen in den flüssigen Zustand ein.

Bei weiteren angestellten Versuchen ergab sich ein gleicher Verlauf der Kurven.

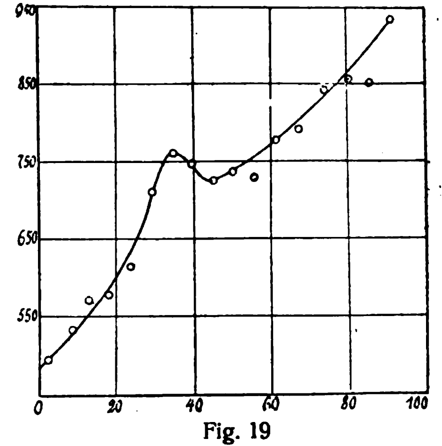


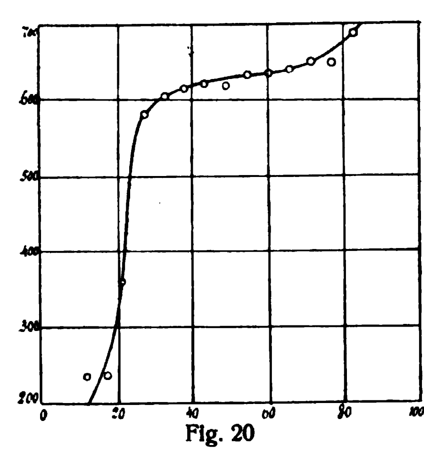
Fig. 19

Aus den Tabellen wie aus den Kurven ergibt sich, daß die Ausdehnungskoeffizienten der Gelatine-Wasser-Gemische erst ziemlich schnell zunehmen bis zu einem Maximum, dann fallen und ein Minimum erreichen, um dann wieder, wenn auch langsamer als anfangs, anzusteigen. Diese Maxima und Minima sind bei höheren Prozentgehalten ausgeprägter wie bei den geringeren. Die Maxima der Ausdehnungskoeffizienten rücken mit steigendem Prozentgehalt an Gelatine, wenn auch nur wenig, zu höheren Temperaturen.

Bei Zusätzen von Glyzerin zu den Gelatine-Wasser-Gemischen treten ganz analoge Verhältnisse auf, nur sind die Ausdehnungskoeffizienten größer und die Maxima und Minima stärker ausgeprägt und entsprechen höheren Temperaturen.

3. Kolophonium.

Auch von Kolophonium mit und ohne Zusätze von Terpentinöl untersuchte ich den Zusammenhang zwischen Ausdehnungskoeffizienten und Temperatur. Nach der schon früher beschriebenen Weise wurden die Gemische hergestellt und, um die nötigen Formen zu erhalten, in eine aufklappbare Messinghülse mit aufschraubbarer Bodenkapsel warm


Fig. 20

gegossen. Um ein Ankleben der Substanz an die Metallwand zu vermeiden, war die Hülse mit Papier ausgekleidet. Die Substanz wurde in dem Rohr längere Zeit auf höhere Temperatur gehalten, damit die in ihr eingeschlossenen Luftbläschen an die Oberfläche emporsteigen und entfernt werden konnten.

Als dilatometrische Flüssigkeit wurde Wasser benutzt, dessen Gewicht zu Anfang des Versuches festgestellt und dessen Volumen für die verschiedenen Temperaturen mittels der spezifischen Volumina ermittelt wurde, die aus F. Kohlrausch's Lehrbuch entnommen wurden.

Die in den folgenden Tabellen vorkommenden Größen haben dieselbe Bedeutung wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Der Zusammenhang zwischen Ausdehnungskoeffizienten und Temperatur ist in der gleichen Weise wie oben graphisch dargestellt.

Tabelle XXII (siehe Figur 20)

$p = 0$; $s = 1,087$.
$V_0 = 102,93$ ccm; $v_0 = 62,05$ ccm.

t_m	12,5	17,4	22,5	27,3	33,3	37,9	43,5	49,3
$\alpha\,10^6$	229	228	358	576	598	609	615	608
t_m	55,1	60,5	66,0	71,8	77,4	82,9	87,8	
$\alpha\,10^6$	624	627	630	638	638	679	710	

Zwischen 63,1° und 68,9° fand der Uebergang von dem festen in den flüssigen Zustand statt. Ein Kontrollversuch ergab den gleichen Gang der Kurve.

Tabelle XXIII (siehe Figur 21)

$p = 10$; $s = 1,075$.
$V_0 = 99,85$ ccm; $v_0 = 54,12$ ccm.

t_m	11,7	17,3	23,5	29,9	35,6	40,8	46,7
$\alpha\,10^6$	538	633	598	621	628	634	623
t_m	53,1	59,2	65,4	70,7	76,0	81,4	
$\alpha\,10^6$	632	643	627	649	672	701	

Zwischen 56,2° und 62,3° fand der Uebergang von dem festen in den flüssigen Zustand statt.

Tabelle XXIV (siehe Figur 21)

$p = 20$; $s = 1,065$.
$V_0 = 105,92$ ccm; $v_0 = 65,48$ ccm.

t_m	15,0	20,8	26,9	32,1	37,4	43,2	48,7
$\alpha\, 10^6$	608	632	644	631	648	676	653
t_m	54,3	59,8	64,6	70,1	74,6	79,7	
$\alpha\, 10^6$	651	649	673	681	655	723	

Zwischen 51,5° und 57,1° fand der Uebergang von dem festen in den flüssigen Zustand statt.

Tabelle XXV (siehe Figur 21)

$p = 30$; $s = 1,057$.
$V_0 = 97,72$ ccm; $v_0 = 71,51$ ccm.

t_m	12,5	18,5	24,5	30,3	36,1	42,2	48,1
$\alpha\, 10^6$	643	642	650	643	655	693	669
t_m	53,9	59,7	65,2	70,5	76,0	81,4	
$\alpha\, 10^6$	680	688	685	674	675	712	

Zwischen 39,2° und 45,2° vollzog sich der Uebergang von dem festen in den flüssigen Zustand.

Aus den Tabellen wie aus den Kurven ergibt sich:

1. Der Ausdehnungskoeffizient des Kolophoniums ohne Terpentinölzusatz steigt mit steigender Temperatur erst sehr schnell, dann, wenn das Kolophonium allmählich weich und plastisch wird, nur ganz langsam weiter, um schließlich, wenn das Kolophonium flüssig geworden, wieder schneller anzuwachsen, und zwar ist sehr bemerkenswert, daß das schnelle Wachsen des Ausdehnungskoeffizienten in ein langsameres Steigen genau bei der Temperatur übergeht, bei der, wie F. Hauser[1]) gezeigt hat, die Bruchfestigkeit des reinen Kolophoniums ihren maximalen Wert erreicht.

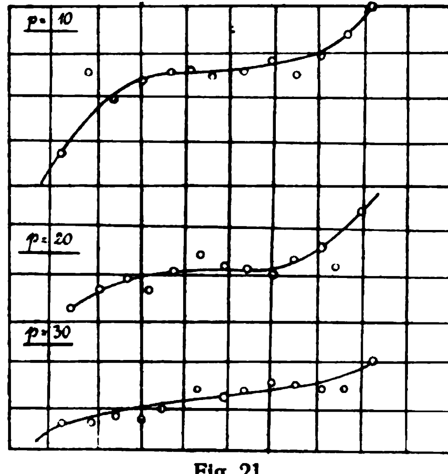


Fig. 21

2. Bei Zusätzen von relativ wenig Terpentinöl werden mit steigendem Prozentgehalt die beiden steil ansteigenden Aeste flacher, um bei Gemischen mit 30 Proz. Terpentinöl in eine Kurve mit schwacher Inflexion in der Mitte überzugehen.

[1]) F. Hauser, Ber. d. Deutsch. phys. Ges. 13, 906 (1911).

3. Die Ausdehnungskoeffizienten nehmen mit wachsendem Prozentgehalt an Terpentinöl zu.

4. Sei darauf hingewiesen, daß mit steigendem Prozentgehalt an Terpentinöl das Intervall, innerhalb dessen der Uebergang von dem festem in den flüssigen Zustand erfolgt, tieferen Temperaturen entspricht.

4. Teil.

Versuche über die innere Reibung gewisser kolloider Lösungen.

Da bei den Kolloiden die innere Reibung im Gegensatz zu der bei den Kristalloiden häufig ein anormales Verhalten zeigt — sie wird z. B. durch die thermische, mechanische Vorgeschichte stark beeinflußt — so schien es von Interesse, einige Kolloide auf ihre innere Reibung zu untersuchen, und zwar wählte ich dazu Farbstoffe in wässeriger und in alkoholischer Lösung.

Unter anderem haben H. Freundlich und W. Neumann[1]) eine Reihe von wässerigen Farbstofflösungen auf Grund ihrer Diffusionsgeschwindigkeit bzw. ihres Verhaltens im Ultramikroskop als kolloid angesprochen. Fast zu derselben Feststellung kamen L. Pelet-Jolivet und A. Wild[2]), die sich ebenfalls des Ultramikroskops bedienten bzw. Leitfähigkeitsbestimmungen ausführten.

Die Frage, ob die wässerigen bzw. alkoholischen Lösungen der von mir gewählten Farbstoffe kolloid sind oder nicht, suchte ich zunächst mittels des Tyndallphänomens (diffus reflektiertes Licht) zu entscheiden. Durch die Lösung, die sich in einem kleinen Absorptionstrog befand, wurde ein konzentrierter, sehr intensiver Lichtkegel von einer mit 15 Ampère gespeisten Bogenlampe geschickt und das Auftreten des Tyndallkegels und seine Stärke beobachtet. Zur Vermeidung von Fluoreszenz wurde rotes Licht verwendet.

Zur Herstellung der Lösungen wurde eine beliebige Menge der Farbstoffe, die von F. Merck-Darmstadt bezogen waren, in einem Glaskolben mit destilliertem Wasser 2½ Stunden auf etwa 80° erhitzt und gut gemischt, dann die Lösung rasch auf 10° abgekühlt und durch feinstes Filterpapier durchgelassen. Bei Herstellung der alkoholischen Lösung wurde der Kolben gut verkorkt und nur auf 40° gebracht. Die beiden Dispersionsmittel zeigten, obwohl sie mehrmals filtriert waren, doch einen, wenn auch ganz schwachen, Tyndallkegel. Die Konzentration war dabei die, bei der der Reibungskoeffizient

[1]) H. Freundlich und W. Neumann, Koll.-Zeitschr. 3, 80 (1908).
[2]) L. Pelet-Jolivet und A. Wild, Koll.-Zeitschr. 3, 174 (1908).

bestimmt wurde. Es wurden aber auch Lösungen, wässerige wie alkoholische, von gleicher Konzentration hergestellt.

Die folgende Zusammenstellung enthält die Beobachtungen:

Tabelle XXVI

Wässerige Lösung	Farbstoff	Alkoholische Lösung
Starker Lichtkegel	1. Anilinrot	Mittelstarker Lichtkegel
„ „	2. Chrysoidin	Starker Lichtkegel
„ „	3. Diamantfuchsin	Mittelstarker „
Ganz schw. „	4. Methylviolett	Schwacher „
Mittelstarker „	5. Methylenblau	Mittelstarker „
Schwacher „	6. „ (chem. rein)	Schwacher „
„ „	7. Erythrosin	Mittelstarker „
„ „	8. Eosin	„ „
Starker „	9. Nigrosin	Starker „
Mittelstarker „	10. Fluoreszein	Schwacher „
Schwacher „	11. Immedialblau	Mittelstarker „
Starker „	12. Kongorot	Starker „
„ „	13. Tropäolin	Ganz schw. Lichtkegel
Mittelstarker „	14. Safranin	Mittelstarker „
Schwacher „	15. Malachitgrün	Ganz schw. „

Farbstofflösungen 5, 6, 15 mußten stark verdünnt werden, da sie sehr viel Licht absorbieren. Wurden die wässerigen wie die alkoholischen Lösungen auf gleiche Konzentration gebracht — der Prozentgehalt war dann sehr klein — so war der Tyndallkegel bei den Farbstoffen, bei denen er ohnehin schwach zu sehen war, ganz schwach.

Einige Farbstoffe wurden auch im Ultramikroskop untersucht und zeigten ein analoges Aussehen. Nach Beendigung meiner Versuche wurde mir eine vorläufige Mitteilung von Wo. Ostwald[1]) über Indikatoren bekannt; er fand, daß die meisten derselben schon in wässerig-neutraler Lösung kolloid sind. Soweit er dieselben Farbstoffe wie ich untersuchte, decken sich unsere Ergebnisse. Nur fand ich bei Kongorot einen wesentlich stärkeren Tyndallkegel wie er.

Aus den obigen Beobachtungen ergibt sich, daß die Mehrzahl der untersuchten Farbstoffe in wässeriger sowohl wie in alkoholischer Lösung kolloid ist.

Die Farbstofflösungen zeigen in wässeriger Lösung oft ein ganz anderes Verhalten als in alkoholischer. So zeigen nach H. Freundlich und W. Neumann[2]) Nachtblau, Kristallviolett, Rhodamin in wässeriger

[1]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **10**, 97 (1912).
[2]) H. Freundlich und W. Neumann, Koll.-Zeitschr. **3**, 80 (1908).

Lösung eine Erniedrigung der Oberflächenspannung, in alkoholischer Lösung dagegen nicht, eher noch eine Erhöhung. Nach O. Rhode[1]) geben wässerige Lösungen von Fuchsin und Methylviolett feste Häutchen an der Oberfläche, in alkoholischer nicht. F. Krafft[2]) und seine Schüler fanden, daß Rosalinchlorhydrat, Methylviolett, Methylenblau in wässeriger Lösung ein zu hohes Molekulargewicht zeigen, in alkoholischer dagegen das theoretische. Auf Grund dieser Tatsachen dürfte die Vermutung berechtigt sein, daß die Farbstoffe den Reibungskoeffizienten in wässeriger Lösung anders als in alkoholischer beeinflussen. Wegen der Fülle des Materials kann hier nicht eingegangen werden auf die Literatur über die innere Reibung von Suspensoiden und Emulsoiden und ihre Beeinflussung durch Altern, Vorgeschichte und Zusätze von Kristalloiden und Kolloiden.

Ein Hinweis auf die Zusammenstellung in Wo. Ostwald's Kolloidchemie möge genügen. Hier seien nur erwähnt die Versuche von W. Biltz und A. v. Vegesack[3]), die die innere Reibung von technischem und von gereinigtem Nachtblau sowie von Benzopurpurin mittels eines Ostwald'schen Viskosimeters untersuchten. Sie fanden, daß der Reibungskoeffizient bei tieferen Temperaturen schneller mit der Konzentration wächst als bei höheren, daß er mit der Zeit zunimmt, von der thermischen Vorgeschichte unabhängig ist, durch andauerndes Schütteln aber beeinflußt wird.

Zu meinen Versuchen benutzte ich einen abgeänderten G. Wiedemann'schen Durchflußapparat, wie er von G. Haffner[4]) und H. Pauschmann[5]) verwendet wurde. Ein Volumen von 29,85 ccm Lösung floß durch eine 0,0328 cm weite und 13 cm lange Kapillare. Um den Druck, unter dem die Flüssigkeit durch die Kapillare strömte, konstant zu halten, war der Apparat mit einem großen Glasballon verbunden, in den die Luft eingepumpt wurde. Um dieses Luftvolumen gegen Temperaturschwankungen zu schützen, war der Glasballon in eine dicke, isolierende Schicht eingebaut. Bei den Versuchen mit Alkohollösungen war vor dem Apparat ein Gefäß mit Chlorkalzium eingeschaltet.

Alle Lösungen und auch die reinen Dispersionsmittel wurden bei 18,3° und bei einem Druck von 148 cm Wasser untersucht. Die

[1]) O. Rohde, Ann. d. Phys. **19**, 935 (1906).
[2]) F. Krafft, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **32**, 1608 (1899).
[3]) W. Biltz und A. v Vegesack, Zeitschr. f. physiol. Chem. **73**, 481 (1910).
[4]) G. Haffner, Dissertation (Erlangen 1903).
[5]) H. Pauschmann, Dissertation (Erlangen 1909).

Durchflußzeiten stimmen mit wenigen Ausnahmen auf 0,2 Proz. überein. In folgender Tabelle sind die Reibungskoeffizienten der verschiedenen Farbstoffe zusammengestellt. Dabei bedeuten τ_1 die Durchflußzeit in wässeriger Lösung, η_1 den Reibungskoeffizienten in wässeriger Lösung, τ_2 die Durchflußzeit in alkoholischer Lösung, η_2 den Reibungskoeffizienten in alkoholischer Lösung.

Tabelle XXVII

Substanz	τ_1	$\eta_1 \cdot 10^4$	τ_2	$\eta_2 \cdot 10^4$
Wasser	231,8	104,8	—	—
Alkohol (99,3 Proz.)	—	—	284,8	128,7
1. Anilinrot	283,8	110,9	292,7	132,3
2. Chrysoidin	286,7	111,9	312,1	141,1
3. Diamantfuchsin	269,7	105,3	348,2	157,4
4. Methylviolett	233,2	105,4	290,3	131,2
5. Methylenblau	293,4	132,6	287,3	129,9
6. „ (chem. rein)	240,1	108,5	287,2	129,8
7. Erythrosin	245,4	110,9	294,5	133,1
8. Eosin	246,1	111,3	298,3	134,8
9. Nigrosin	265,4	119,9	288,8	130,5
10. Fluoreszein	233,4	105,5	295,3	133,5
11. Immedialblau	237,7	107,4	286,9	129,7
12. Kongorot	241,3	108,8	288,3	130,1
13. Tropäolin	235,1	106,3	288,0	130,2
14. Safranin	253,2	114,5	295,6	133,7
15. Malachitgrün	235,8	106,6	293,0	132,4

Für die Farbstoffe 1 bis 3 wurde die Durchflußzeit bei 18,6° gemessen.

Bei den alkoholischen Lösungen von Nigrosin, Fluoreszein, Immedialblau, Kongorot war die Durchflußzeit des angewandten Alkohols gleich 285,9.

Von der Kongorot enthaltenden Lösung wurde die Durchflußzeit bei 18,34° bestimmt.

In der Tabelle XXVIII bedeutet $\Delta\eta_1$, $\Delta\eta_2$ die prozentuelle Aenderung des Reibungskoeffizienten η_1 und η_2 bzw. von τ_1 und τ_2, p_1 den Prozentgehalt an Substanz in wässeriger Lösung, p_2 den Prozentgehalt an Substanz in alkoholischer Lösung.

Die letzte und vorletzte Spalte enthält die prozentuelle Aenderung des Reibungskoeffizienten pro 1 Proz. Zusatz an Farbstoff. Es ist dabei vorausgesetzt, daß der Reibungskoeffizient sich linear mit dem Prozentgehalt an Farbstoff ändert. Bei den nur wenige Prozente

enthaltenden Lösungen trifft das wohl zu, wie auch in dieser Richtung angestellte Versuche zeigten.

Tabelle XXVIII

Substanz	$\Delta\eta_1$	$\Delta\eta_2$	p_1	p_2	$\Delta\eta_1/p_1$	$\Delta\eta_2/p_2$
1. Anilinrot	6,57	2,77	1,95	0,35	3,4	8,0
2. Chrysoidin	7,66	9,58	2,82	1,38	2,7	6,9
3. Diamantfuchsin	1,27	22,26	0,22	3,11	5,7	7,2
4. Methylviolett	0,60	1,93	0,13	0,23	4,6	8,4
5. Methylenblau	26,57	0,88	3,71	0,05	7,2	17,6
6. „ (chem. rein)	3,58	0,88	0,79	0,03	4,5	29,3
7. Erythrosin	5,86	3,41	1,87	0,59	3,1	5,8
8. Eosin	6,13	4,74	2,55	0,66	2,4	7,2
9. Nigrosin	14,49	1,02	3,39	0,02	4,3	51,0
10. Fluoreszein	0,68	3,28	0,21	0,70	3,2	4,7
11. Immedialblau	2,54	0,35	0,98	0,008	2,6	44,0
12. Kongorot	4,01	0,84	1,22	0,05	3,3	16,8
13. Tropäolin	1,42	1,12	0,07	0,05	20,3	22,4
14. Safranin	9,23	3,79	1,24	0,56	7,4	6,8
15. Malachitgrün	1,72	2,87	0,30	0,57	5,7	5,0

Die Zahlen in der vorletzten und letzten Spalte von Tabelle XXVIII zeigen, daß die Farbstoffe mit Ausnahme der zwei letzten bei gleicher Konzentration in Wasser und in Alkohol den Reibungskoeffizienten im zweiten Dispersionsmittel stärker als im ersten beeinflussen.

Ich untersuchte ferner, ob die Farbstofflösungen auch ein sogenanntes Altern zeigen. Dazu wurde die Durchflußzeit möglichst bald nach der Herstellung bestimmt, dann nach einigen Stunden, nach einem Tag, dann nach 10 Tagen. Eine Aenderung der Durchflußzeit zeigten nur Malachitgrün und Safranin in wässeriger Lösung. Nachdem Safranin einige Male durch die Kapillare geflossen war, wuchs die Durchflußzeit vom Hingang zum Hergang beständig. Das Anwachsen konnte nicht von Verunreinigung der Kapillare herrühren, denn diese wurde gut gereinigt und frische Lösung verwandt. Trotzdem war die Durchflußzeit gestiegen. Am nächsten Tage war die gegenteilige Erscheinung zu beobachten. Die Durchflußzeit nahm immer ab, so daß nach 18maligem Durchfließen noch keine Konstanz erreicht wurde; W. Biltz fand bei Nachtblau eine ähnliche Erscheinung. Nach seinem Beispiel nahm ich den Anfangszustand als Charakteristikum für den Farbstoff an.

Zuletzt berechnete ich den Reibungskoeffizienten einiger Farbstoffe nach einer von A. Einstein[1]) bzw. E. Hatschek[2]) theoretisch abgeleiteten Formel. A. Einstein kam bei seinen theoretischen Betrachtungen, ausgehend von hydrodynamischen Grundgleichungen für den Reibungskoeffizienten einer Lösung, bei der das Molekül des gelösten Stoffes groß gegenüber dem des Lösungsmittels ist, zu der Formel:

$$k' = k\,(1 + 2{,}5\,\varphi),$$

wobei k' der Reibungskoeffizient der Lösung, k der Reibungskoeffizient des Lösungsmittels, φ das Gesamtvolumen der in Lösung befindlichen Moleküle pro Volumeneinheit ist. E. Hatschek legte seinen Betrachtungen das Stokes'sche Gesetz zugrunde und kommt zu der Formel:

$$k' = k\,(1 + 9/2\,\varphi).$$

Tabelle XXIX[3])

Substanz	σ	s	φ	$k'_E \cdot 10^4$	$k'_H \cdot 10^4$	$k'_w \cdot 10^4$
Nigrosin	1,4385	1,0103	0,0238	111,0	116,0	119,9
Eosin	1,9555	1,0126	0,0133	108,3	111,1	111,3
Kongorot	1,6912	1,0042	0,0073	106,7	108,2	108,8
Methylenblau (nicht rein)	1,4777	1,0107	0,0254	111,5	116,8	132,6
Methylenblau (in Alkohol)	1,4777	0,7953	0,000258	128,8	128,9	129,9
Nigrosin (in Alkohol)	1,4385	0,7980	0,00065	129,3	129,6	130,5
Kongorot (in Alkohol)	1,6912	0,7973	0,000236	129,3	129,4	130,1

Aus dieser Tabelle ergibt sich:

Der nach A. Einstein berechnete Reibungskoeffizient stimmt mit dem experimentellen nicht überein, und der nach E. Hatschek berechnete nur, wenn die prozentuelle Aenderung der inneren Reibung nicht zu groß ist. Bei den alkoholischen Lösungen ist die Uebereinstimmung der berechneten Reibungskoeffizienten mit den gefundenen nur eine scheinbare, denn der Reibungskoeffizient der Lösung unterscheidet sich nur wenig von dem des Alkohols, so daß der berechnete

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911).

[2]) E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. **7**, 301 (1910).

[3]) σ bedeutet das spezifische Gewicht des Farbstoffes, s das der Lösung, k'_E und k'_H den nach A. Einstein bezw. E. Hatschek berechneten, k'_w den gefundenen Reibungskoeffizienten.

Wert ungefähr dazwischen liegt, ja, dem Reibungskoeffizienten des Alkohols viel näher liegt.

Zusammenfassung der Resultate.

I. Bei der Mischung von Wasser mit Gelatine bzw. Stärke und von Kolophonium mit Terpentinöl tritt Kontraktion ein. Bezieht man diese auf Gelatine, Stärke bzw. Terpentinöl, dann ist die Kontraktion von dem Prozentgehalt unabhängig.

II. Bei Kolophonium und Kolophonium-Terpentinöl-Gemischen und bei Gelatine-Wasser-Gemischen tritt beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand kein merklicher Wärmeverbrauch auf.

III. 1. Der Ausdehnungskoeffizient der Gelatine-Wasser-Gemische auch mit Glyzerinzusatz nimmt schnell mit steigender Temperatur bis zu einem Maximum zu, fällt dann und steigt nach dem Minimum wieder an, wenn auch langsamer wie anfangs.

2. Diese Maxima und Minima sind bei höheren Prozentgehalten und bei Gemischen mit Zusatz von Glyzerin ausgeprägter wie bei wenig konzentrierten und entsprechen dort höheren Temperaturen wie hier.

3. Der Ausdehnungskoeffizient des Kolophoniums ohne Terpentinölzusatz steigt mit wachsender Temperatur erst sehr schnell an, dann langsamer, um schließlich wieder schneller anzusteigen. Die Temperatur, bei der das schnelle Wachsen des Ausdehnungskoeffizienten in ein langsameres übergeht, ist dieselbe, bei der die Bruchfestigkeit ihren maximalen Wert erreicht.

4. Bei Zusätzen von Terpentinöl werden die beiden schnell ansteigenden Aeste immer flacher.

5. Der Ausdehnungskoeffizient nimmt mit wachsendem Prozentgehalt an Terpentinöl zu.

IV. 1. Die Mehrzahl der untersuchten Farbstoffe ist in wässeriger wie in alkoholischer Lösung kolloid.

2. Die meisten Farbstoffe beeinflussen den Reibungskoeffizienten in alkoholischer Lösung prozentuell stärker wie in wässeriger.

3. Von den untersuchten Farbstoffen zeigen die Erscheinung des Alterns nur Malachitgrün und Safranin.

4. Die von A. Einstein aufgestellte Formel gibt nicht die erhaltenen Werte, und die von E. Hatschek liefert nur in einigen Fällen Werte, die experimentell bestätigt wurden.



Die Natur der elektrischen Kolloidsynthese.*)

Von Carl Benedicks (Stockholm).

(Eingegangen am 13. Dezember 1912)

I. Einleitung.

Vor kurzem habe ich einige Versuche ausgeführt um festzustellen, ob die elektrische Zerstäubung von Metallen, wie sie bei den bekannten Kolloidsynthesen von G. Bredig und von The Svedberg benutzt wird, für metallographische Zwecke praktisch verwertbar sei. In erster Linie galt es dabei festzustellen, ob diese Methode etwa zum physikalischen Aetzen von Metallschliffen brauchbar sei. Da sich indessen die elektrische Zerstäubung, besonders durch die umfassenden Arbeiten The Svedberg's, als eine charakteristische Eigenschaft der verschiedenen Metalle erwiesen hat — so daß diese z. B. in Reihenfolge mit zunehmender „Zerstäubungshärte" geordnet werden können — bot es auch aus rein theoretischen Gesichtspunkten ein erhebliches metallographisches Interesse, die eigentliche Natur dieser elektrischen Zerstäubung zu erforschen. Diese Frage ist ja trotz der heutigen, lebhaften Tätigkeit auf dem Kolloid-Gebiet bisher unbeantwortet geblieben. Noch dazu muß die Kenntnis der Natur dieser Zerstäubung das beste Mittel sein, die oben gestellte, praktische Frage zu lösen.

An dieser Stelle werden die Untersuchungen nur insoweit mitgeteilt werden, als sie die Natur der Kolloidsynthese berühren, und zwar wird hauptsächlich die Svedberg'sche Methode ins Auge gefaßt werden.

II. Versuchsbedingungen.

Die elektrische Dispersionsmethode, wie dieselbe von The Svedberg[1]) ausgebildet wurde, bedient sich ja oszillierender Entladungen eines

*) Aus Arkiv för matematik, astronomi och fysik, utgifvet af K. Svenska Vetenskapsakademien i Stockholm 8, Nr. 7 (1912).

[1]) The Svedberg, Studien zur Lehre von kolloiden Lösungen, Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal. Ser. IV, Vol. 2, Nr. 1 (1907); Arkiv f. kemi, mineralogi och geologi, utg. af K. Svenska Vet.-Akad., Stockholm, 2, Nr. 40 (1907); 3, Nr. 9, (1908). – Vgl. auch Herstellung usw. (Dresden 1909). – Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 39, 1705 (1906). — Koll.-Zeitschr. 1, 229 (1906 — 1907).

Induktoriums (B, Fig. 1), mit dem die zu zerstäubenden Metallelektroden, in einem Funkenmikrometer A befestigt, einerseits verbunden sind, während anderseits ein Kondensator C parallel geschaltet ist. In der die Elektroden umgebenden Flüssigkeit bildet sich dann ein mehr oder weniger feindisperses Metallkolloid. The Svedberg hat gefunden, daß die Kapazität des Kondensators möglichst groß, die Selbstinduktion, der Ohm'sche Widerstand und die Funkenlänge möglichst klein sein müssen, um eine kräftige Zerstäubung hervorbringen zu können.

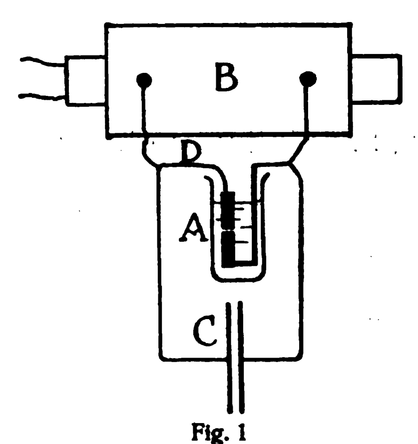


Fig. 1

Die Versuchsbedingungen wurden so gewählt, daß sie mit denjenigen von The Svedberg identisch waren oder doch jenen sehr nahe kamen. Das Induktorium wurde von derselben Firma (H. Boas, Berlin) bezogen, allerdings wurde eine Schlagweite von 30 cm als genügend erachtet (45 cm bei The Svedberg), was sich vollkommen bestätigte. Als Unterbrecher des Primärstromes (20 Volt) wurde auch ein Quecksilberstrahl-Unterbrecher (von Boas) benutzt, welcher bis 90 Unterbrechungen in der Sekunde ergab (eine pro Umdrehung). Als Kondensator wurden meistens zwei parallelgeschaltete Leidener Flaschen benutzt, deren Gesamtkapazität 0,0045 Mikrofarad betrug. Der Funkenmikrometer wurde von AB. J. L. Rose, Upsala, geliefert, und kam demjenigen, der von The Svedberg benutzt wurde, sehr nahe (Elektrodendurchmesser jedoch 6 mm, statt 5,6 mm). Der Elektrodenabstand war im allgemeinen 0,25 mm, wie bei den früheren Versuchen. Als Dispersionsmittel wurde gewöhnlicher Aethyläther benutzt.

Wenn nötig, wurde der Effektivstärke des Sekundärstromes mit einem Hitzdrahtampèremeter (von Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.) ermittelt; dieser wurde bei D Fig. 1 eingeschaltet.

Wie nach der instrumentellen Aehnlichkeit zu erwarten stand, erfolgte auch die Kolloidbildung in bester Uebereinstimmung mit den Angaben The Svedberg's.

Ein sehr großer Vorteil für meine Arbeit lag darin, daß The Svedberg die große Freundlichkeit gehabt hatte, mir die verschiedenen Metallstäbe zu leihen, die er bei seiner Arbeit benutzt hat. Hierdurch konnte sicher festgestellt werden, daß auch das An-

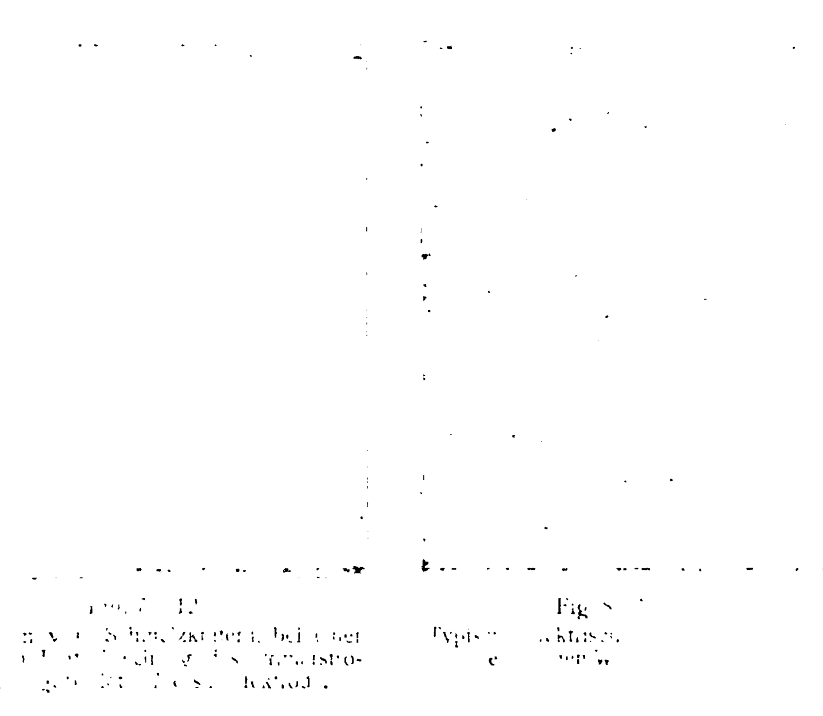
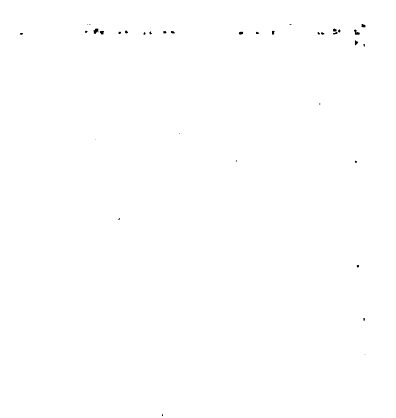
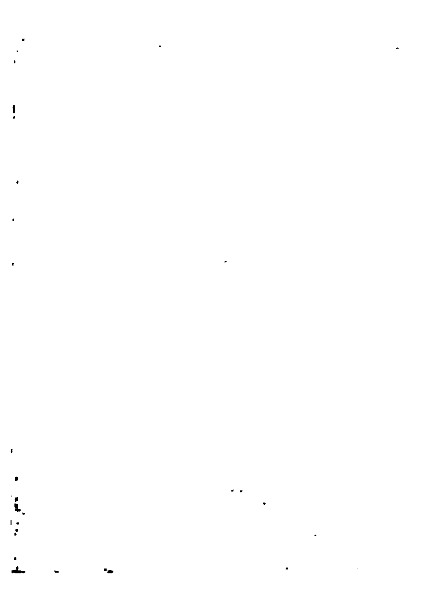


Fig. [illegible]
[illegible] Schmelzkörper [illegible]

Fig. [illegible]
Typische [illegible]





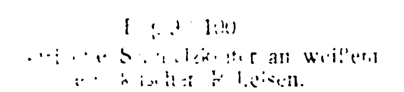


Fig. [illegible] 100
[illegible] Schmelzkörper an weißem [illegible] Roheisen.

Sy[illegible]sche [illegible]
w[illegible] Stah[illegible]
Material mit [illegible]

Fig. 1

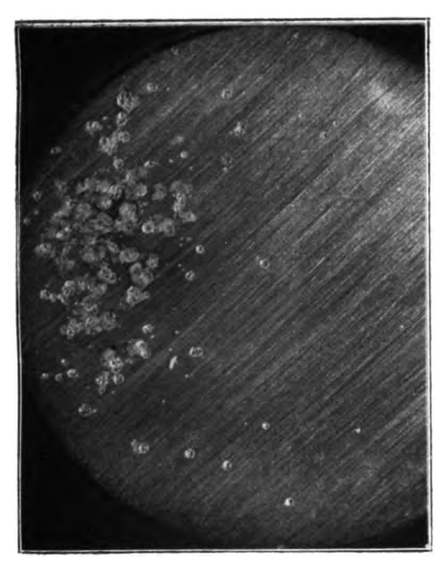


Fig. 7 12 ×
Schwarm von Schmelzkratern, bei einer einzigen Unterbrechung des Primärstromes gebildet. Messing .lektrode.



Fig. 8 100 ×
Typische elektrische Schmelzkrater mit erhabenen Wällen, an Zink.

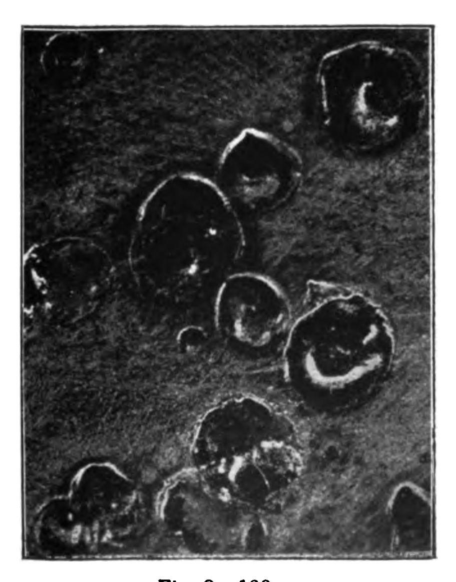


Fig. 9 100 ×
Elektrische Schmelzkrater an weißem, eutektischen Roheisen.

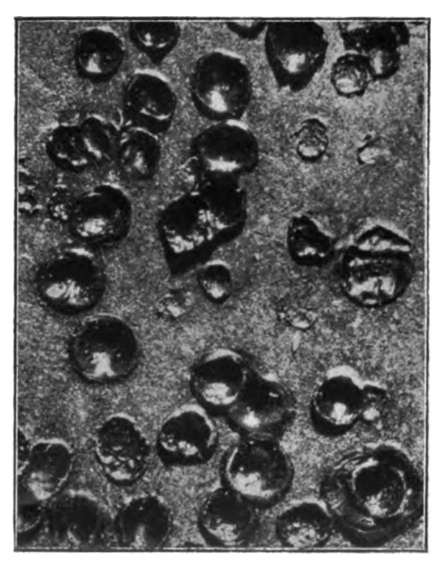


Fig. 10 3,5 ×
Synthetische Schmelzkrater, durch einen winzigen Strahl heißer Luft gewonnen. Material mit hoher Viskosität (Asphalt).

greifen der Elektroden in ganz derselben Weise erfolgte, wie es bei seiner Untersuchung der Fall gewesen war.

III. Das Auftreten von Schmelzkratern und die synthetische Nachbildung derselben.

1. Das Vorkommen von Schmelzkratern.

Die Aufgabe war zunächst, die Entstehung der ganz eigentümlichen, schwachen Reliefstruktur zu ergründen, welche an ebenen Flächen nach zeitweiligem Funkenspiel (siehe z. B. Fig. 16 u. 17, Taf. III) entsteht.

Indessen ist die in Rede stehende Struktur, welche z. B. nach minutenlangem Funkenspiel gewonnen wird, so kompliziert, daß es schwer hält, sich vorzustellen, wie sie entstanden ist. Es wurden daher Versuche mit ganz kurz andauerndem Funkenspiel gemacht. Es stellte sich nun heraus, daß die ursprünglich ebene Fläche mit einer Anzahl runder Krater, in der Mitte ausgetieft, an den Rändern erhöht, besetzt wird. So wurden z. B. bei einer einzigen Unterbrechung des Primärstromes, wie aus Fig. 7, Taf. I (12 mal, Sorby's Illuminator) ersichtlich ist, einige hundert, mehr oder weniger getrennte, derartige Krater gewonnen (Messingelektroden; der Primärstrom, ca. 8 Amp., wurde geschlossen; die Funkenstrecke wurde an die Sekundärpole eingeschaltet; Unterbrechung des Primärstromes). Von den Kratern ist in der Regel einer bedeutend größer („Pilot spark"), als die übrigen, deren Größe bis zu nahezu unmerklicher heruntergeht. Die Krater (Zink) sind in Fig. 8, Taf. I, bei stärkerer Vergrößerung (100 mal) abgebildet; an den erhöhten Wällen sind oft ausgezogene, rundliche Vorsprünge zu sehen. Das Aussehen der Krater ist vom Elektrodenmetall abhängig; so wurde z. B. mit weißem eutektischem Roheisen (4,2 Proz. C) das in Fig. 9, Taf. I (100 mal) gezeigte Bild gewonnen; hier sind die Wälle mehr abgerundet, glatt und haben meistens keine Vorsprünge.

Es stellte sich ferner heraus, daß die bei einem und demselben Versuch angewendeten Elektroden, in bezug auf die Krater, Spiegelbilder sind, d. h. daß jedem Krater an der einen Elektrode ein fast ebensolcher an der anderen entspricht; doch sind zusammengehörige Krater zuweilen gegeneinander etwas verschoben.

Die angewendete Entladungsform ist, wie The Svedberg festgestellt (l. c.) hat, diejenige oszillierender Funken oder Lichtbogen; ferner muß in dem Schwingungskreis BC, der durch die Sekundärwickelung und den Kondensator C (Fig. 1) gebildet wird, die Dämpfung besonders gering

sein, da in diesem Kreise keine Funkenstrecke oder sonstiger äußerer Widerstand vorkommt, die Selbstinduktion dagegen besonders groß ist.

Es ist also wahrscheinlich, daß jedes Kraterpaar einem Funken entspricht, der bei A bei einer jeden der (schwach gedämpften) Schwingungen in dem erwähnten Schwingungskreis überspringt (eventuell auch in dem Kreise CA, der aus dem Kondensator und der Funkenstrecke besteht). Die Richtigkeit dieser Annahme wurde durch einige 20 Versuche unter verschiedenen Bedingungen konstatiert. So wird eine hochgradig verringerte Anzahl Krater gewonnen, wenn eine extra Funkenstrecke in den Schwingungskreis eingeführt wird.

Ein einzelner Krater an jeder Elektrode wird mit der Anordnung gewonnen, die in Fig. 2 wiedergegeben ist, wo B die z. B. 5 mm getrennten Kugeln einer Influenzmaschine bezeichnet. In diesem Falle ist der Aether hinreichend leitend, so daß bei der Ladung des Kondensators C keine Funken bei A gebildet werden; ein Funke springt nur bei A über in dem Augenblick, wo sich ein solcher bei B bildet. Auch diese Entladung erfolgt oszillatorisch (wenn auch mit starker Dämpfung auf Grund der großen Schlagweite bei B), aber mit besonders hoher Schwingungszahl (Selbstinduktion gering). Da sich in allen Fällen (selbst mit Schlagweite B = ca. 0,25 mm, wie bei A) nur ein Krater bildet, können wir schließen, daß diese hochfrequenten Entladungen, in dem Maße wie sie vorkommen, durch einen und denselben Krater passieren, während bei den weit langsameren Schwingungen, die im ersterwähnten Falle (durch den Sekundärkreis des Induktoriums) auftreten, jeder Funke einen neuen Krater erzeugt.

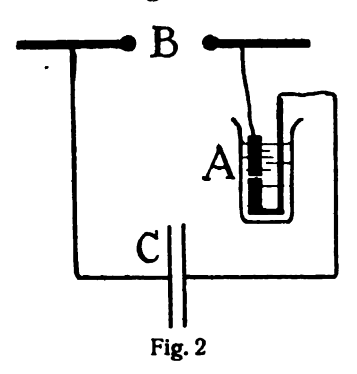
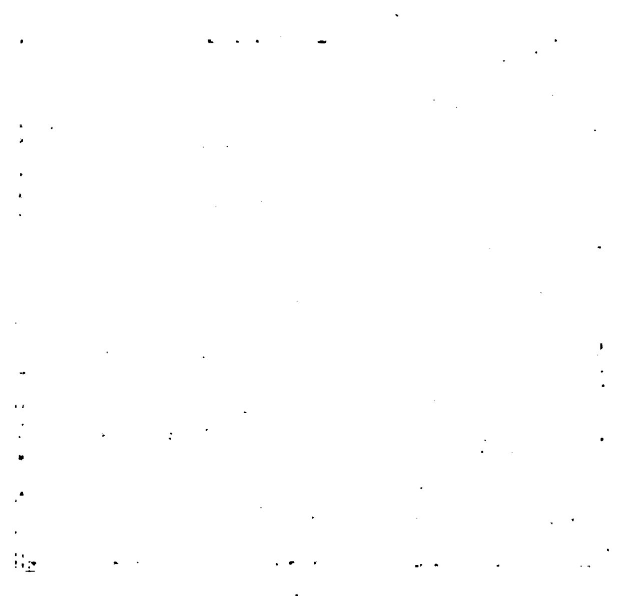


Fig. 2

Dies stimmt überein mit K. Th. Simon's[1]) Beobachtung, daß ein Funke denselben Weg nimmt wie ein vorhergehender, sobald er binnen 0,0028 Sek. folgt, sich aber dahingegen einen neuen Weg bahnt, sobald er später als 0,0028 Sek. auf den vorhergehenden folgt.

Wir können demnach unsere Annahme als bestätigt ansehen, daß jedes Kraterpaar einem Funken, dieser mag gleichgerichtet oder oszillatorich sein, mit hoher Periode entspricht.

[1]) K. Th. Simon, Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen 1899, 183 (Beibl. d. Ann. d. Physik **24**, 295, 1900).



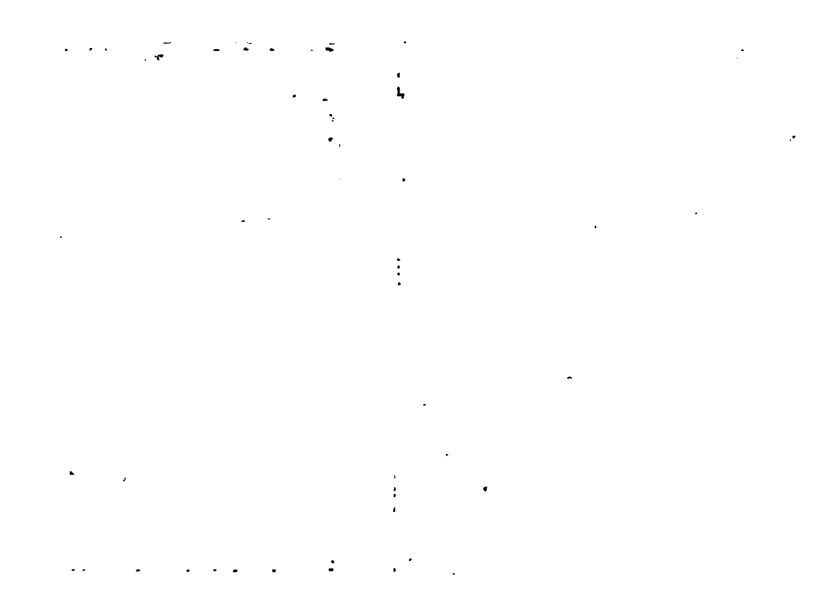


Fig. 12. 1900.

[illegible] wird.

[illegible] mit [illegible] z. B. [illegible]

[illegible] Fig. 2 [illegible]

[illegible] Schwingungen [illegible] 0,[illegible] [illegible] wir [illegible] [illegible] wie [illegible] [illegible] Schwingungen, [illegible] der Masse [illegible] erzeugt.

[illegible] K. Th. Simon [illegible] Beobachtungen, [illegible] den Weg [illegible] vorhergehenden, [illegible] folgt, [illegible] als [illegible] Sek. auf den [illegible] Funken. [illegible] mag [illegible] sein, [illegible] Periode entspricht.

[illegible] Simon [illegible] Gött. [illegible] 1898 [illegible]



Fig. 11 3,5 ×

Synthetische Schmelzkrater an Material mit geringer Viskosität (Paraffin). Umliegende Oberfläche ist mit winzigen Paraffinkügelchen reichlich besät. (Die Figur dürfte die Natur der elektrischen Zerstäubung gut illustrieren.)

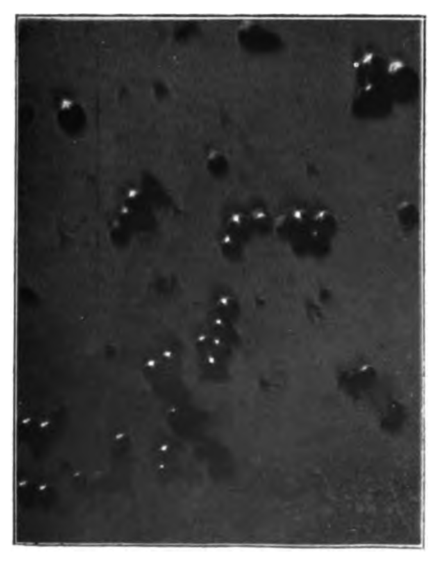


Fig. 12 1100 ×

Gröbere Schmelzkügelchen (3 5 μ) aus einem von Th. Svedberg hergestellten „Eisen-Acetonosol".

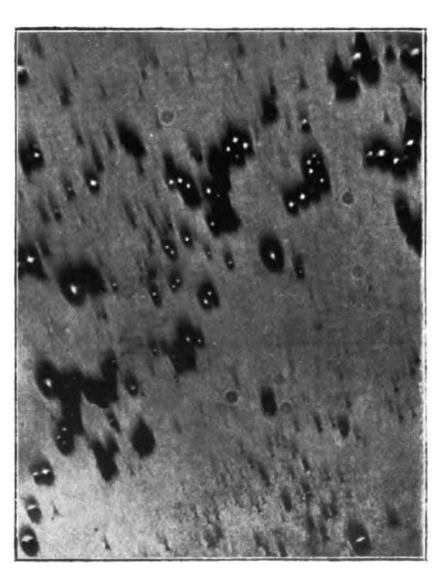


Fig. 13 750 ×

Eisenkügelchen von Durchmessern bis an die Grenze des Auflösungsvermögens des Mikroskopes herab.

Wenn man das Aussehen der Krater studiert (Zeiss' Binokularmikroskop), findet man, daß sie von der partiellen Schmelzung des Metalles an den Anlegeflächen des kleinen Lichtbogens, den der Funke repräsentiert, abhängig sein müssen. Ziemlich gleichartige Schmelzgrübchen erhält man, wenn man z. B. einen erwärmten Metalldraht in winkelrechter Richtung einer Paraffinfläche nähert; das Paraffin schmilzt und wird dem Draht zunächst am wärmsten; die Verringerung der Kapillarspannung bei höherer Temperatur bewirkt, daß die Schmelze sich nach außen zieht, so daß man eine Vertiefung, umgeben von glatten, schwach erhöhten Rändern, erhält.

Dieses statische Verhältnis ist indessen nicht ausreichend, um das Aussehen der Krater mit ihren scharfen Wällen und häufig vorkommenden Vorsprüngen zur erklären. Es ist klar, daß der Lichtbogen, außer der durch ihn veranlaßten Schmelzung an den Anlegeflächen, auch eine gewiße mechanische Kraftwirkung auf dieselben zur Folge hat. Denn beim Erlöschen des Bogens muß die verdrängte Flüssigkeit explosionsartig wieder zuströmen.

Es ist also zu erwarten, daß ein Funke 1. Erwärmung und Schmelzung an der Anlegefläche und 2. eine gewisse Druckwirkung, natürlich am merkbarsten an dem geschmolzenen Material, veranlaßt.

2. Synthetische Nachbildung der Schmelzkrater.

Es stellt sich heraus, daß eine Berücksichtigung dieser beiden Faktoren die Eigentümlichkeiten der beim Funkenspiel gebildeten Krater vollständig erklärt. Es gelang mir nämlich, durch Vereinigung der beiden Faktoren synthetisch Schmelzkrater herzustellen, die nach ihrer Konfiguration mit den auf elektrischem Wege erzeugten identisch genannt werden können.

So zeigt Fig. 10, Taf. I (Vergr. 3,5 mal) eine ursprünglich ebene Fläche von Asphalt, an welcher ich Schmelzkrater in der Weise hergestellt habe, daß ein 2 mm dickes Metallröhrchen mit 0,75 mm lichter Weite und am einen Ende abgerundet, in einer Bunsenflamme erhitzt wurde. Durch hindurchblasen konnte ein warmer, schwacher Luftstrom gegen die Asphaltfläche gerichtet werden. Die in dieser einfachen Weise hergestellten Schmelzkrater an Asphalt (Fig. 10, Taf. I) haben sogar mehr Aehnlichkeit mit den elektrischen Kratern an Roheisen (Fig. 9, Taf. I), als diese mit den an Zink erhaltenen Kratern (Fig. 8) haben.

Es ist leicht einzusehen, daß die Viskosität (u. Kapillarität) der geschmolzenen Masse von größtem Einfluß auf die Konfiguration

der Schmelzkrater sein muß. Beim Asphalt ist die Viskosität groß; selbst bei kräftigem Anblasen behalten die Wälle ein ebenes, rundliches Aussehen bei.

Wählt man statt dessen eine leichtschmelzbare Substanz mit geringer Viskosität, so ist vorauszusehen, daß die geschmolzene Masse durch den mechanischen Einfluß des Luftstromes bedeutend leichter ausgebreitet werden wird. Fig. 11, Taf. III (Vergr. 3,5 mal) gibt das Aussehen der Schmelzkrater wieder, die unter völlig gleichartigen Verhältnissen an Paraffin (Ozokerit) vom Schmelzpunkt 80° erhalten wurden. Bei Beobachtung einiger Vorsicht mit Temperatur und Druck erhält man hier leicht, wie Fig. 11, Taf. II zeigt, besonders deutlich hervortretende, langgestreckte Vorsprünge an den Wällen, deren jeder in einer Anschwellung endigt. Die umliegende Oberfläche ist mit äußerst feinen Paraffinkügelchen besäet.

Etwas diesem Aussehen von Schmelzkratern Entsprechendes findet man in den elektrischen Kratern die an Blei entstehen, also einem Metall mit geringer Viskosität; hier können (Fig. 19, Taf. IV) Krater mit diesen antennenähnlichen Ausläufern häufig beobachtet werden, wenn auch gar nicht so deutlich wie in Fig. 11. Bei den später erwähnten Versuchen mit Kadmium wurde als große Seltenheit das in Fig. 3 zeichnerisch abgebildete Metallstückchen beobachtet, das ja ein entschieden antennenähnliches Aussehen hat.

Fig. 3

Nach den vorstehenden Darlegungen ist es klar, daß die elektrisch gebildeten Krater wirkliche Schmelzkrater sind, die in jeder Hinsicht mit solchen rein thermisch hergestellten übereinstimmen — sobald die Beschaffenheit der Schmelze berücksichtigt wird; ein die elektrischen von den rein thermisch gebildeten Kratern unterscheidendes Kennzeichen war nicht nachzuweisen.

Nachdem somit gezeigt ist, daß das Aussehen, das die bei der Kolloidsynthese angewendeten Elektroden erhalten, sich lediglich durch einen thermisch-mechanischen Verlauf erklären läßt, tritt uns ungesucht die Frage entgegen, ob möglicherweise die ganze elektrische Kolloidsynthese auch eine rein thermisch-mechanische Erscheinung ist.

Für diese ganz unerwartete Perspektive spricht ja schon der angeführte synthetische Versuch mit Paraffin (Fig. 11, Taf. II), der ja eine deutliche Zerstäubung mit minimalen Paraffinkügelchen zeigte.

Der Vorgang bei der elektrischen Dispersion ließe sich dann folgendermaßen ausdrücken: durch den Lichtbogen wird das

Fig. 11



Fig. 14 500×
Bei elektrischer Zerstäubung in Luft gewonnene Glaskügelchen, „Glaskolloid".

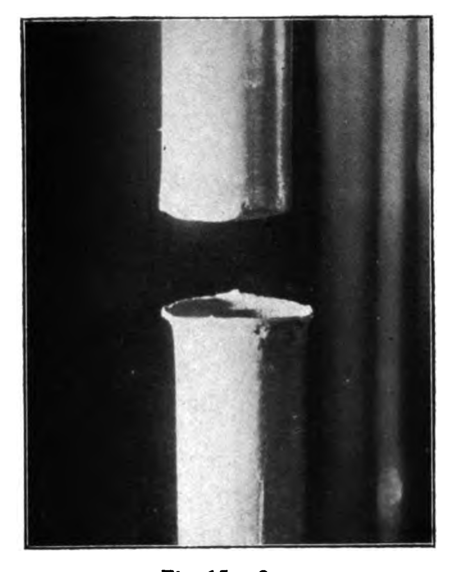


Fig. 15 3×
Aussehen bei der Kolloidsynthese benutzter Bleielektroden. Besonders die untere ist stark abgeplattet. (Beweis für kräftige mechanische Einwirkung.)



Fig. 16 100×
Aussehen der Schmelzkrater nach fortgesetztem Funkenspiel. Kleine Krater an einem schwer zu zerstäubenden Metall (Kupfer).



Fig. 17 100×
Wie Fig. 16, jedoch mit Krater mittlerer Größe (1,2 Proz. Kohlenstoffstahl).

Metall erhitzt, so daß eine Schmelzung (eventuell nebst etwas Vergasung) stattfindet; wenn der Bogen erlischt, strömt das Dispersionsmedium explosionsartig hinzu und schleudert die Schmelze in kleinen Partikeln aus.

Dse Richtigkeit dieser ursprünglich als Arbeitshypothese aufgestellten Theorie für die elektrische Zerstäubung dürfte in der nächsten Abteilung dieser Arbeit klar hervortreten.

IV. Die elektrische Kolloidsynthese ist ein rein thermisch-mechanischer Prozess.

1. Die Metallpartikeln in den elektrisch hergestellten Kolloiden sind hauptsächlich Schmelzkügelchen.

Ist die dargelegte Theorie richtig, so ist zu erwarten, daß das dispergierte Metall in einem nach The Svedberg's Methode hergestellten Metallsole wenigstens zum Teil relativ große Schmelzkügelchen bilden wird. Rührt dagegen die Kolloidbildung von rein elektrischem Abreißen von Partikeln von der Oberfläche her — wie man vielleicht zu glauben geneigt war — so müssen die Partikeln, wenn sie ausnahmsweise so groß sind, daß sich die Form bestimmen läßt, eher oder gleichwohl ein kantiges Aussehen zeigen. Nun sind ja in späteren Jahren Metallkolloide eingehenden mikroskopischen Untersuchungen von den hervorragendsten Spezialisten unterzogen worden, ohne daß man über die Form der Partikeln etwas erfahren hat. Ich ließ mich hierdurch jedoch nicht von einem Versuch abschrecken, das Aussehen der Partikeln zu bestimmen — das ja hier von theoretischer Bedeutung ist. Eine kolloide Eisen-„lösung“, welche The Svedberg die Freundlichkeit hatte, mir nach seiner elektrischen Methode im Jahre 1907 für einen bestimmten Zweck herzustellen, hatte im Laufe der Jahre einen geringen dunklen Bodensatz abgesetzt. Da das Präparat eine bewundernswerte Stabilität besitzt, konnte der Bodensatz kaum von einer eigentlichen Koagulierung herrühren, die sich ja auf die ganze Flüssigkeit zu erstrecken pflegt — wenn sie eintrifft. Von diesem Bodensatz wurde nun zwecks mikroskopischer Untersuchung eine Probe entnommen. Es ist klar, daß die schwache Vergrößerung von ein paar Hundert, die seit der bahnbrechenden Arbeit H. Siedentopf's und R. Zsigmondy's allgemein angewendet wird, hier nicht ausreichend ist. Ich verfuhr in der Weise, daß der auf einem Objektglase eingetrocknete Bodensatz mittels Immersionsobjektiv f = 2 mm, N. Apert. = 1,30, in Seiten-

belichtung, die in das Immersionsöl hineinfiel, untersucht wurde. Teils wurde ein Glasstab benutzt, der in eine äußerst feine Spitze auslief, die versilbert und glatt abgebrochen war, und die in das Immersionsöl eingetaucht wurde, teils wurde mit ebenso gutem Resultat lediglich ein kleiner Nernstbrenner angewendet, plaziert in der Ebene der Frontlinse, ganz nahe dem Objektiv, oder mit zwischengeschobener Linse, welche die Oelschicht belichtete.

Mit dieser Belichtungsvorrichtung war es möglich, nicht nur das Vorhandensein einer Menge glänzender Metallpartikeln zu konstatieren, sondern auch die Form derselben festzustellen. Es stellte sich nämlich heraus, daß der Bodensatz aus vollkommen runden Kugeln bestand, deren Schatten auf die Unterlage fiel, und deren Größe im Maximum 0,005 mm im Durchmesser (5 μ) betrug. Außerdem kommen eine Menge Partikeln von kleinerem Durchmesser vor, die sich bei hoher Okularvergrößerung (Kompensationsokular 12) gleichfalls als runde Kügelchen erweisen mit einem Durchmesser bis herunter auf mindestens 0,2 μ. Mit recht großer Deutlichkeit sind die Kugeln in Fig. 12, Taf. II wiedergegeben; Vergrößerung 1100 mal, Zeiss' Apochromat f = 2 mm, N. A. = 1,30; grünes Lichtfiltrum; Kompensationsokular 6; Agfa orthochromatische Isolarplatte; elektrische Bogenlampe; Expositionsdauer 1 Stunde[1]).

Die stellenweise schwach sichtbaren Diffraktionskreise rühren vom Okular her (Staubkörner).

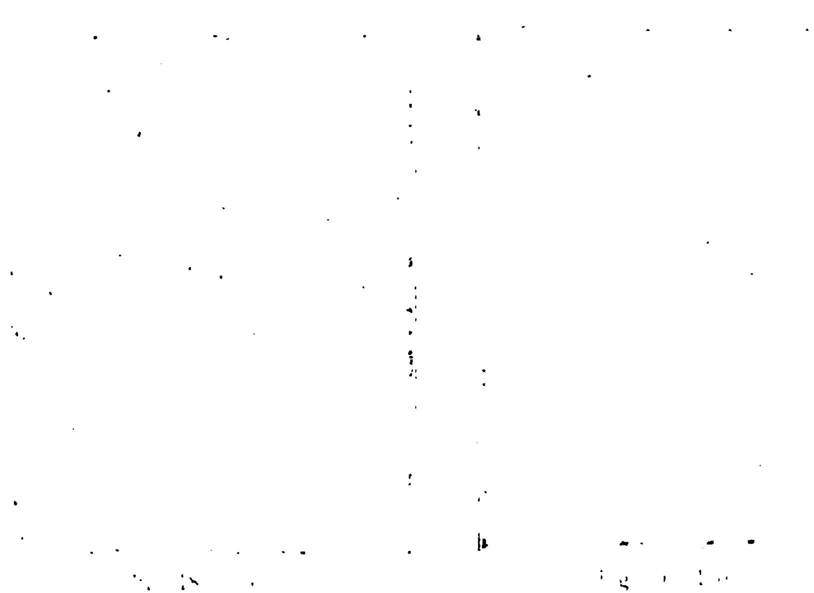
Die kleineren Kügelchen treten bedeutend besser in Fig. 13, Taf. II hervor (Vergrößerung 750 mal; dasselbe Objektiv; Kompensationsokular 4; kein Lichtfiltrum, Exp.-dauer 4 Min). Am Originalnegativ resp. Kopie können mit voller Deutlichkeit noch runde Kügelchen vom Durchmesser 0,2 μ, vielleicht auch etwas kleinere, mit guter Plastik wahrgenommen werden. Dies ist ungefähr dieselbe Größe wie die der kleinen runden Zementitpartikeln, welche in Perlit beobachtet werden[2]).

Aus Fig. 13 ist ja ersichtlich, daß zwischen diesen Grenzen (5 — 0,2 μ) alle erdenklichen Zwischengrößen vorkommen. Die großen Kügelchen sind demnach nicht etwa eine Sorte für sich. Die Lage der Kügelchen in Flocken rührt von bei Verdunstung des Azetons entstehenden

[1]) Für die Anfertigung dieses Negativs, dessen Herstellung bei so starker Vergrößerung mit einer durch die Belichtungsweise bedingten so langen Expositionszeit unbedingt die Ausnutzung der Erschütterungsfreiheit der Nacht erforderte, bin ich meinem Assistent Fil. Kand. R. Arpi sehr zu Dank verpflichtet.

[2]) Siehe z. B. C. Benedicks, Eine neue Ausbildungsform für Perlit. Bih. t. Jernkont. Ann. 1909, 296; Metallurgie 6, 567 (1909).











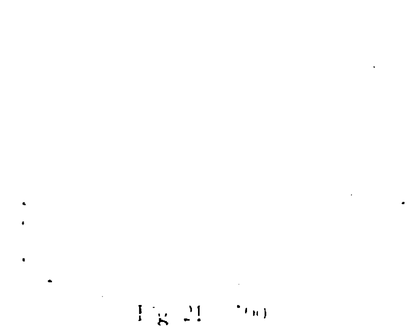


Fig. 21.

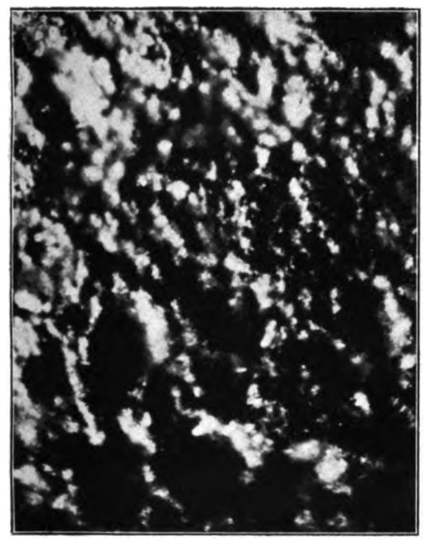


Fig. 18 100 ×
Wie Fig. 16; sehr große Krater an leicht zerstäubendem Metall (Blei).

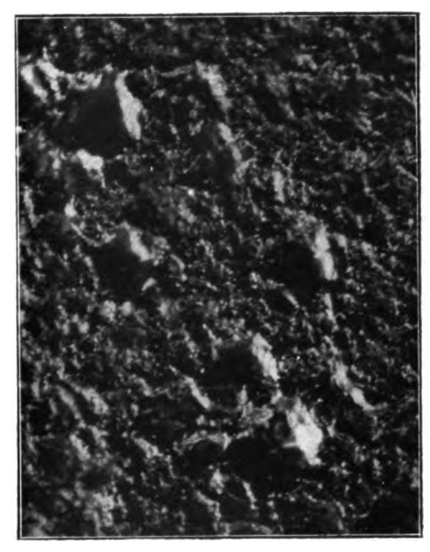


Fig. 19 100 ×
Schmelzkrater an Blei. (Antennenähnliche Aussprünge, der Fig. 11 ähnlich, sind undeutlich zu beobachten.)



Fig. 20 100 ×
Schmelzkrater, unter denselben Umständen wie bei Fig. 19 an Blei-Wismut-Eutektikum gewonnen. (Deuten auf hohe Viskosität der Schmelze.)



Fig. 21 100 ×
Schmelzkrater (wie bei Fig. 19 und 20) an Woods Legierung. Die Ränder der Krater sind stark verwischt wegen stattgefundenem Schmelzen der ganzen Oberfläche,

Strömungen her. Interessant ist die Neigung der größeren Kügelchen, zusammenhängende Perlschnüre zu bilden, was als eine Art Koagulation zu bezeichnen sein dürfte.

Es muß betont werden, daß die Einstellung auf die kleinen Eisenkügelchen ein recht schwieriges Manöver ist, das recht große Uebung im Mikroskopieren erfordert; nachdem ich diese kleinen Bildungen zum ersten Male beobachtet, dauerte es lange, bevor ich sie auf demselben Präparat wieder auffinden konnte.

An nahe der Oberfläche demselben Eisen-Azetonosole entnommenen Proben, konnten ganz ebensolche etwas kleinere Kügelchen wahrgenommen werden; es ist jedoch zu beachten, daß die Einstellungsschwierigkeiten bedeutend sind; großenteils scheint die Schwierigkeit darin zu liegen, die Kügelchen im Immersionsöl dazu zu bringen, still zu liegen, der Brownschen Bewegung und Strömung zum Trotz; in beweglichem Zustand sind sie bei der in Rede stehenden Vergrößerung nicht wahrzunehmen.

Mit Aethero-Solen von leichter zu dispergierenden Metallen, wie Messing, Wismut oder Blei, ist die Beobachtung von Kügelchen bedeutend einfacher und zwar aus dem Grunde, weil größere Kügelchen weit gewöhnlicher sind als bei Eisen; doch schienen Kügelchen größer als 5 μ kaum vorzukommen. Mit Messing z. B. in gewöhnlichem (nicht wasserfreiem) Aether tritt Koagulation ziemlich bald ein; wird das Koagulum auf ein Objektglas gebracht, so ist es leicht, bei Seitenbelichtung, mit Trockensystem (z. B. Zeiss' Apochromat f = 4 mm) glänzende Kügelchen wahrzunehmen; mit dem Immersionsobjektiv werden solche mit Leichtigkeit wahrgenommen, teils größere freistehende, teils ganz kleine, ebenso hübsch glänzend, koagulierte, roggenähnliche Massen aufbauend. Diese haben im allgemeinen den Eindruck gemacht, überall aus so großen Kügelchen aufgebaut zu sein, daß sie mit knapper Not durch das Mikroskop aufgelöst werden können, und größeren; aber selbstredend können auch weit kleinere Partikeln vorkommen; die Gesamtmasse derselben muß indessen ganz gering sein.

In gewöhnlicher durchgehender Belichtung sieht man in der Regel nichts anderes als die unregelmäßigen Grenzen der koagulierten Partien; bisweilen kommt doch eine freiliegende, größere Kugel vor, und wird dann mit schwarzer, runder Kontur gesehen.

Nirgends haben scharfkantige Partikeln bemerkt werden können.

Wir finden also, daß sich die aufgestellte Hypothese in bezug auf die Form der Partikeln durchaus bestätigt hat.

Was die Metallpartikeln anbelangt, so dürfte möglicherweise folgende Entwicklung betont zu werden verdienen.

I. G. Bredig, der (1898) entdeckte, daß Metallhydrosolen auf elektrischem Wege hergestellt werden können, war der Meinung, daß sie wahrscheinlich das Metall in feinverteilter Form enthalten, aber im Mikroskop sind keine suspendierten Teilchen zu erkennen[1]).

II. H. Siedentopf und R. Zsigmondy wiesen (1900) mit Hilfe des Ultramikroskopes nach, daß in kolloiden Metallösungen die Metallpartikeln mit Leichtigkeit sichtbar gemacht werden können dank der auftretenden Streukreise, dagegen können sie aber nicht mikroskopisch aufgelöst werden[2]).

III. Aus der vorliegenden Arbeit geht schließlich hervor, daß in einem elektrisch hergestelten Metallkolloid (The Svedberg's Methode) die Partikeln, bei Anwendung von Seitenbelichtung und Oelimmersion nicht nur sichtbar gemacht, sondern auch mikroskopisch aufgelöst werden können: so weit die Auflösungsfähigkeit des Mikroskopes reicht, werden die Partikeln als runde Kügelchen aufgefaßt.

Nach dem Vorhergehenden scheint es wahrscheinlich, daß die Partikeln, welche kleiner sind als die Auflösungsfähigkeit des Mikroskops, gleichfalls Kugeln sind[3]). Dies spricht dafür, daß man, wie es häufig ohne weiteres geschehen ist, das Recht hat, in dergleichen Fällen das Stoke'sche Gesetz anzuwenden.

Ferner sei hervorgehoben, daß es nahe liegt zu denken, daß wenn die bei der elektrischen Zerstäubung gebildeten Krater mehr gleich groß wären als wie es sich gezeigt hat, auch die Metallkugeln würden mehr gleich groß werden können — was sehr bedeutungsvoll wäre.

Aus diesem Anlaß wurden Zerstäubungsversuche unter Anwendung einer Influenzmaschine (siehe Fig. 2, S. 232) angestellt, wobei nur gleich große Krater gewonnen werden. Um die ganze der Quantität nach

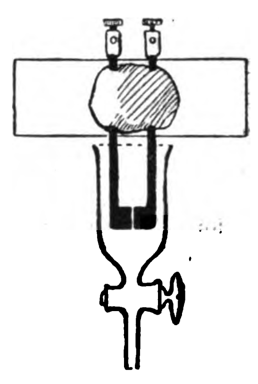
[1]) G. Bredig, Anorganische Fermente, 1901. (Phys. Zeitschr. **2**, 511, 1901.) M. Faraday äußert sich betreffs der von ihm chemisch dargestellten Metallsolen auf folgende, vorsichtige Weise: „The state of division of these particles must be extreme; they have not as yet been seen by any power of the microscope". Phil. Trans. 1857, 145; Experimental Researches in Chemistry and Physics, 1859, 423.

[2]) Siehe R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide (Jena 1905).

[3]) Auf ganz anderem Wege kommt jüngst R. Gans (Ann. d. Phys. **37**, 881, 1912) zu demselben Resultat; vgl. auch G. Mie, Phys. Zeitschr. **8**, 796 (1907).

winzige gebildete Kolloidmenge aufheben und unter dem Mikroskop untersuchen zu können, wurde die Vorrichtung angewendet, die aus Fig. 4 ersichtlich ist. Die mit Lack an einer Glasscheibe befestigten Elektroden waren in einem kleinen Separiertrichter placiert; sie bestanden aus Kadmium (C. A. F. Kahlbaum).

Es stellte sich indessen heraus, daß die Körnergröße, nach dem Verdunsten des Aethers gemessen, besonders wechselnd war, es kamen Kugeln selbst bis zu 50 μ vor (die angewendete Kapazität 0,0045 Mikrofarad; Luftfunkenstrecke B [Fig. 2] 8 mm).


Fig. 4

Selbst mit Anwendung von Induktorium-Entladungen ($i_{eff} = 1{,}2$ Ampère) und derselben Kapazität wurden Kadmiumkugeln von derselben Größenordnung erhalten.

Wenn die Kapazität ganz gering genommen wurde, etwa 0,00024 Mikrofarad (Luftfunkenstrecke 8 mm), wurden immer noch so große Kugeln wie bis zu 30 μ gewonnen. Wenn ferner die Luftfunkenstrecke auf 4 mm verringert wurde, wobei sich der Durchmesser der gebildeten Krater auf etwa 90 μ verringert hatte, wurden Kügelchen bis zu 16 μ beobachtet; als die Luftfunkenstrecke des weiteren auf 1,5 mm verringert wurde, was einen Kraterdurchmesser von etwa 50 μ ergab, wurden fort und fort Kügelchen bis zu 13 μ hinauf beobachtet.

Aus diesen Versuchen erhellt, daß auch aus Kratern von gleicher Größe Kügelchen von sehr verschiedenen Durchmessern (bis hinauf zu etwa $^1/_4$ des Kraterdurchmessers) gewonnen werden.

Es wäre von Interresse zu versuchen, ob nicht eine schnelle Rotation der Elektroden, wodurch die geschmolzene Masse vorzugsweise nach einer Richtung ausgestoßen wurde, Kügelchen von größerer Gleichförmigkeit würde abgeben können.

2. Häufigkeitsmessungen der Schmelzkugeln.

Da es von einem gewissen Interesse zu sein schien, die ungefähre Mengenverteilung der im Mikroskop meßbaren Kugeln zu erfahren, die mit Induktorium nach Fig. 1 gebildet werden, wurde eine Fläche von ungefähr 5 mm² durchgemustert, die ca. 1000 Kügelchen, größer als ein halber Teilstrich im Okularmikrometer ($> 1{,}5\ \mu$), enthielt. Um ein Wegrollen von besonders größeren Kugeln zu vermeiden,

was im Immersionsöl leicht eintritt, wurde ein Trocken-Apochromat von C. Zeiss, f = 4 mm, ohne Deckglas, angewendet. Die vom Assistenten R. Arpi ausgeführten Messungen gaben folgendes Resultat.

Unterbrechungszahl: 60 pr. Sek.
Elektrodenabstand: 0,3 mm.
Effektive Stromstärke: 1,2 Amp.
Kadmiumelektroden in Aether.

Tabelle 1.

Kapazität: 0,0045 Mikrofarad.

Kugeldurchmesser in Teilstrichen	Anzahl
0,4	191
0,5	186
0,6	128
0,7	104
0,8	97
0,9	76
1,0	68
1,1	41
1,2	23
1,3	13
1,4	3
1,5	5
1,6	4
1,7	3
1,8	1
1,9	3
2,0	3
2,1	1
2,2	2
2,6	1
3,0	1
3,1	1
	955

Tabelle 2.

Kapazität: 0,0023 Mikrofarad.

Kugeldurchmesser in Teilstrichen	Anzahl
0,4	192
0,5	203
0,6	140
0,7	99
0,8	84
0,9	75
1,0	72
1,1	42
1,2	26
1,3	24
1,4	17
1,5	13
1,6	8
1,7	6
1,8	8
1,9	9
2,0	18
2,1	11
2,2	5
2,3	7
2,4	3
2,5	3
2,8	1
2,9	1
3,0	2
3,1	3
3,2	2
3,3	1
3,6	1
4,0	1
	1077

Das Resultat ist in Fig. 5 graphisch wiedergegeben. Innerhalb des Gebietes, das die Messungen umfassen, ist ersichtlich der Einfluß der Kapazität wenig hervortretend, in Uebereinstimmung mit den soeben angeführten Beobachtungen. Auffallend ist, daß eine gewisse Grenze bei etwa 5 μ vorhanden zu sein scheint; größere Partikeln müssen als relativ selten bezeichnet werden[1]).

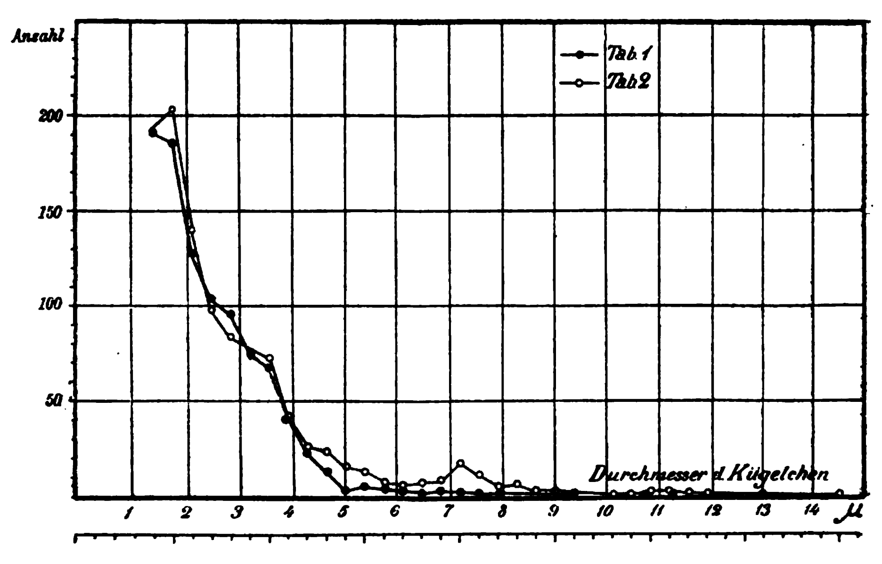


Fig. 5

3. Schmelzkugeln werden auch in Luft gebildet.

Läßt man die Induktorium-Entladungen zwischen zwei größeren (2 cm) in etwa 0,25 mm Abstand gestellten Messingkugeln spielen, so gewahrt man mit bloßem Auge, wenn dieses vor dem direkten Einfall des intensiven Lichtes geschützt gehalten wird, ein hübsches Auswerfen von Kleinpartikeln — offenbar nur auf Grund der intensiven Seitenbeleuchtung von den Funken her sichtbar.

Wenn das Funkenspiel zwischen zwei 0,75—1 mm Platindrähten erfolgt, die in ungefähr 1 mm Abstand auf eine Glasscheibe gelegt sind, und z. B. ½ Min. andauert, so zeigt sich unter dem Mikroskop die Glasscheibe reichlich mit kleinen Platinkügelchen

[1]) Mit indirekter Methode (Fallgeschwindigkeit) haben The Svedberg und K. Estrup, Koll.-Zeitschr. 9, 259 (1911), ähnliche Messungen an kleineren Partikeln ausgeführt.

besetzt mit Durchmessern bis zu etwa 5 μ hinauf, d. h. von ganz derselben Größenordnung wie bei Dispersion in Flüssigkeit[1]).

Bei einem ähnlichen Versuch mit Platinelektroden auf 0,5 mm Abstand wurde nach 15 Sekunden langem Funkenspiel die interessante Beobachtung gemacht, daß der Einfluß auf das Glas der daneben liegenden Funkenstrecke klare und durchsichtige Glaskügelchen von Durchmessern bis zu 3 μ hinauf, d. h. „Glaskolloid", erzeugt hatte. Diese waren sichtbar sowohl bei Seitenbeleuchtung (trockenes Apochromat f = 4 mm), wobei das für eine Glaskugel typische Aussehen hervortrat durch Lichtreflexe auf der einen Seite, Brennlinie auf der anderen (Fig. 14, Taf. III, Vergr. 500 mal) Seitenbeleuchtung mit Bogenlampe 5 Min., ohne Lichtfiltrum), als auch in durchgehendem Licht (bei hoher Einstellung stark leuchtende Brennpunkte). In dem Original der Fig. 14 finden sich gute Bilder von Glaskugeln bis hinunter zu einem Durchmesser von 0,3 μ.

An einer Stelle kam eine typische „Glasträne" vor von derselben Form wie die bekannten Bolognesertropfen, etwa 4 oder 5 μ im Durchmesser an der dicksten Stelle.

Die Bildung der Platinkugeln zeigt, daß auch Luft als Dispersionsmittel dienen kann — was kaum verwundern dürfte.

Das Vorkommen von Zerstäubung auch bei Glas unterstreicht kräftig die rein thermisch-mechanische Natur des Phänomens, die nur indirekt von elektrischen Strömen herrührt. Die beobachtete „Glasträne" beweist, daß geschmolzene Masse fortgeschleudert ist; eine Kondensation eventuell gebildeten Dampfes kann solche nicht abgeben.

4. Beweise für kräftige mechanische Einwirkung.

Wenn die Elektroden nicht ganz gut in die Halter passen, oder wenn diese nicht sehr kräftig angeschraubt sind, findet man, daß die Funkenstrecke schnell genug von z. B. 0,25 mm auf ein paar mm zunehmen kann. Dies trat ein, trotzdem die Befestigung vor dem Funkenspiel sich fest anfühlte, und beweist, daß starke mechanische Kräfte dabei im Spiele sind. Hierfür spricht auch der scharfe Ton beim Funkenspiel.

[1]) Eine ähnliche Zerstäubung von verschiedenen Metallen wurde 1856 von M. Faraday untersucht, welcher sagt: „The deposits consist of particles of various sizes, those at the outer parts of the results being to small to be recognised by the highest power of the microscope." M. Faraday, Bakerian Lecture, Phil. Trans. 1857, p. 145; Experimental Researches in Chemistry and Physics, p. 391 (401).

Wenn möglich noch deutlicher tritt dieses Verhältnis in folgender Beobachtung hervor. Bestehen die Elektroden aus weichem Material wie Blei, und wird das Funkenspiel eine hinreichende Anzahl Minuten fortgesetzt, so hat dies eine besonders deutliche Abplattung speziell der unteren Elektrode zur Folge, gerade als ob die Elektroden gehämmert worden wären. Man sieht dies in Fig. 15, Taf. III, welche in nahezu dreifacher Vergrößerung die Original-Blei-Elektroden The Svedberg's abbildet. Daß der scharfe, konkave Rand nur an der unteren Elektrode zu sehen ist, dürfte eine Folge davon sein, daß die Kühlung durch den aufwärtsgehenden Flüssigkeitsstrom hier am kräftigsten gewesen ist; an dem oberen Elektrodenrande, umspült von warmen Gasen, wie er es ist, wird die Kühlung gewöhnlich schlechter und dabei die Zerstäubung größer.

In der Regel werden die Elektroden nach längerer Einwirkung konkav ausgetieft; dies beruht zweifelsohne darauf, daß die Peripherie kräftiger gekühlt und bei niedrigerer Temperatur gehalten wird als die zentralen Teile.

5. Die totale Schmelzwärme und die Wärmeleitungsfähigkeit der Metalle sind dominierende Faktoren und erklären The Svedberg's Serie.

Trifft es nun zu, daß die Zerstäubung bei The Svedberg's Methode eine thermisch-mechanische Erscheinung ist, so läßt sich die „Härte" der einzelnen Metalle hinsichtlich der Zerstäubung voraussagen. In erster Linie muß die Zerstäubung von der totalen Schmelzwärme des Metalles, d. h. von der Wärmemenge abhängig sein, welche erforderlich ist, um z. B. 1 Milligramm bis zur Schmelztemperatur zu erhitzen und es hier zu schmelzen. In etwas kann wohl die totale Dampfbildungswärme einspielen, aber aus mehreren Gründen kaum in höherem Grade.

In zweiter Linie muß die Wärmeleitungsfähigkeit des Metalls influieren: je größer dieselbe ist, eine um so kleinere Energiemenge wird zum Schmelzen disponibel.

In nachstehender Tabelle 3 habe ich die von The Svedberg untersuchten Metalle nach zunehmender Zerstäubungshärte zusammengestellt, wie diese aus seinen Bestimmungen bei einer effektiven Stromstärke (Hitzdrahtinstrument) $i_{eff} = 1,40$ Amp. hervorgeht. Die Werte für die Zerstäubung m sind zum Teil nach The Svedberg's Kurven interpoliert.

Tabelle 3.

Metall	Zerstäubung mgr/min. ieff = 1,40 Amp. (Svedberg) m	Totale Schmelzwärme W	Wärmeleitfähigkeit K
Pb	39,3	15,8	0,08
Bi	29,7	20,9	0,02
Tl	28,1	—	—
Sb	22,2	> 34	0,04
Cd	18,7	32	0,21
Sn	13,9	27	0,15
Zn	7,5	70	0,26
Au	4,7	> 34	0,70
[Ni	2,7	208	0,14]
Pt	2,64	88	0,17
Mg	2,25	> 162	0,38
Ca	1,92	—	—
Al	1,61	239	0,35
[Co	1,18	> 270	—]
Ag	1,14	79	1,0
Cu	0,84	151	0,9
Mo	0,78	—	—
Fe	0,48	242	0,16
Cr	0,5	> 286	—

Die angeführten totalen Schmelzwärmen W sind berechnet mit Anwendung der Schmelzpunktliste G. H. Burgess[1]) und den Werten Landolt-Börnstein-Meyerhoffers für spezifische Wärme (aus welchen ein ungefährer Wert für das Intervall bis hinauf zum Schmelzpunkt genommen wurde) und für Schmelzwärme[2]); die Ziffern für die Wärmeleitungsfähigkeit sind aus demselben Tabellenwerk entnommen.

Wir ersehen hieraus sogleich, daß im großen ganzen eine Steigerung der totalen Schmelzwärme mit zunehmender Zerstäubungshärte stattfindet. Aber es gibt Ausnahmen. Die erste ausgeprägte Ausnahme sind Au, Ag und Cu, für welche W zu niedrig erscheint. Diese rührt offenbar von der für diese drei Metalle exzeptionell hohen Wärmeleitungsfähigkeit K her, deren Einfluß nach dem Angeführten darin bestehen muß, die Zerstäubung zu verringern.

[1]) G. H. Burgess, Journ. Washington Acad. of Sc. Vol. 1. Nr. 1 and 2, p. 16, July 1911.

[2]) Für Eisen wird ein ungefährer Durchschnittswert angewendet nach P. Oberhoffer und A. Meuten, „Metallurgie" 5, 173 (1908).

In gleicher Weise kommen Cd und Sn (mit K = 0,21 und 0,15) nach Sb (K = 0,04) trotz etwas niedrigerer Werte für W. Eine ausgeprägte Ausnahme bildet Ni (und möglicherweise auch Co). Dank der Zuvorkommenheit The Svedberg's, mir die Originalelektroden zu leihen, bin ich in der Lage, diese Abweichung vollkommen zu erklären: die Zerstäubungsziffer m ist viel zu hoch ausgefallen, da bei der Zerstäubung der Nickelprobe, reines zusammengepreßtes Metall, sich große Stücke abgelöst haben, wie dies aus dem Aussehen der Oberfläche deutlich hervorgeht. (Auch für Co finden sich einige Unebenheiten an der Oberfläche, was möglicherweise m ungewiß macht.)

Sonst findet sich für die Metalle mit zu Gebote stehenden Daten keine andere Abweichung, als daß Sn nach Cd kommt, während man das Gegenteil erwarten sollte. Die Abweichung ist wenig belangvoll im Vergleich zu dem Genauigkeitsgrad der Konstanten.

Die Gesetzmäßigkeit tritt besser hervor, wenn die in die Tabelle 3 einbegriffenen Metalle, für welche Daten vorhanden sind, in Gruppen mit ungefähr derselben Wärmeleitungsfähigkeit geordnet werden, wobei man die in der Tabelle 4 gegebenen Serien erhält.

Hier wird auch die Zerstäubungsenergie E angegeben, d. h. die Energiemenge, die nach den Messungen verbraucht wird, um eine Gewichtseinheit Substanz zu zerstäuben: E = Konst. / m. Wie man aus dieser übersichtlicheren Aufstellung findet, verläuft für die reinen Metalle die Zerstäubungsenergie ausnahmslos parallel mit den totalen Schmelzwärmen, sobald die Wärmeableitung ungefähr dieselbe ist.

Auf Grund dieser generellen Gesetzmäßigkeit einen quantitativen Zusammenhang zwischen den verschiedenen Faktoren zu suchen, scheint mir noch nicht der Mühe zu lohnen. Denn die Zerstäubung muß auch von anderen Faktoren abhängig sein, als 1. der totalen Schmelzwärme und 2. der Wärmeleitungsfähigkeit, nämlich (bis zu einem gewissen Grade) von 3. der totalen Dampfbildungswärme und vor allem auch von 4. der Viskosität des geschmolzenen Metalles und 5. der Oberflächenspannung desselben.

Nun ist es freilich wahrscheinlich, daß die ziemlich unbekannten Faktoren 3 — 5 für die reinen Metalle sich parallel mit der totalen Schmelzwärme verändern, was die nachgewiesene Gesetzmäßigkeit erklärt, aber für eine quantitative Behandlung muß man auch sie berücksichtigen.

Tabelle 4.

Metall	Wärme-leitungs-fähigkeit K	Totale Schmelz-wärme W	Zer-stäubungs-energie E
Pb	0,08	16	26
Bi	0,02	21	34
Sb	0,04	34	45
Sn	0,15	27	72
Pt	0,17	88	380
Fe	0,16	188	2080
Cd	0,21	32	54
Zn	0,26	70	133
Mg	0,38	162	445
Al	0,35	239	622
Au	0,7	34	214
Ag	1,0	79	880
Cu	0,9	151	1190

Die überwiegende Bedeutung der Faktoren 1 und 2 tritt in bemerkenswerter Weise in The Svedberg's Bestimmungen darin hervor, daß die vorstehende Reihenfolge (bei $i_{eff} = 1,40$ Amp.)

Pb	0,08	16
Bi	0,02	21

bei niedrigeren Stromstärken umgekehrt ist ($i_{eff} = < 1$ Amp.). Nun ist klar, daß die Wärmeleitungsfähigkeit bei der niedrigen Stromstärke den größten Einfluß haben muß; da die Wärmeleitungsfähigkeit für Pb viermal so groß ist wie für Bi, wird die Zerstäubung des ersteren bei niedrigerer Stromstärke kleiner als für Bi, trotz der höheren totalen Schmelzwärme dieses Metalls, die bei höheren Stromstärken ihre Rechte geltend macht. Der Einfluß, welchen die totale Schmelzwärme und die Wärmeleitungsfähigkeit auf die Zerstäubung ausüben, kommt sehr deutlich durch die verschiedene Ausbildung der Schmelzkrater zum Vorschein. Fig. 16, 17, Taf. III, und 18, Taf. IV, zeigen bei 100 mal. Vergr. das Aussehen der Originalpräparate The Svedberg's: Fig. 16 bei Kupfer, Fig. 17 bei Stahl mit 1,20 % Kohlenstoff und Fig. 18 bei Blei; mit steigender Zerstäubung nimmt der Kraterdurchmesser in beträchtlicher Weise zu.

6. The Svedberg's Bestimmungen an Stahl.

Außer den vorhergenden, veröffentlichten Bestimmungen hat The Svedberg mir zuvorkommend die folgenden, bisher nicht veröffentlichten zur Verfügung gestellt.

Das Untersuchungsmaterial besteht aus 2 kleinen, von genau derselben Stahlprobe entnommenen Stückchen, die ich in meiner Doktorabhandlung [1]) detailliert untersucht habe, wo auch die vollständigen Analysen zu finden sind.

Die Konstanten für den Stromkreis waren ganz dieselben wie bei den übrigen Bestimmungen in bezug auf den Einfluß des Elektrodenmaterials [2]).

Die Stromstärke war $i_{eff} = 1{,}50$ Amp.

Folgende Werte wurden von The Svedberg gewonnen.

Tabelle 5.

The Svedberg.

Marke	C %	Si %	τ Min.	m mg	m/τ	m/τ Mittel
1,1	0,08	0,03	5	3,2	(0,64)	0,46
1,1	0,08	0,03	5	2,3	0,46	
2,1	0,45	0,65	5	2,7	0,54	0,56
2,1	0,45	0,65	5	2,9	0,58	
2,2	0,45	0,65	5	2,8	0,56	0,54
2,2	0,45	0,65	5	2,6	0,52	
3,2	0,55	0,86	2	1,0	0,50	0,54
3,2	0,55	0,86	5	2,9	0,58	
4,1	0,90	0,28	5	3,2	0,64	0,67
4,1	0,90	0,28	5	3,5	0,70	
5,1	1,20	0,30	5	3,6	0,72	0,70
5,1	1,20	0,30	5	3,4	0,68	
6,2	1,35	0,26	5	4,0	0,80	0,76
6,2	1,35	0,26	6	4,3	0,72	
7,3	1,50	0,12	5	4,1	0,82	0,81
7,3	1,50	0,12	5	4,0	0,80	
8,2	1,70	0,08	5	4,2	0,84	0,86
8,2	1,70	0,08	5	4,4	0,88	

[1]) C. Benedicks, Recherches physiques et physico-chimiques sur l'acier au carbone. (Upsala, C. J. Lundström, 1904); Järnkont. Ann. 1906, 1.

[2]) The Svedberg, Studien zur Lehre usw. S. 41.

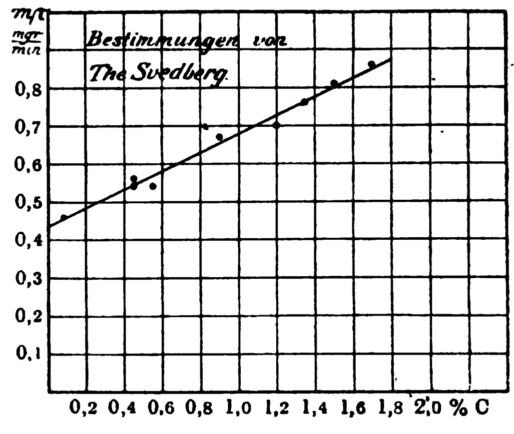


Fig. 6

Die gefundenen Durchschnittswerte werden in Fig. 6 veranschaulicht[1]).

Die Zerstäubung steigt deutlich (ung. linear) mit dem Kohlenstoffgehalt, wie dies The Svedberg bereits in einer Anmerkung hervorgehoben hat[2]), in welcher auch darauf hingewiesen wurde, daß die Zerstäubung mit steigendem Kieselgehalt abnimmt. Dieses letztere Verhältnis wird jedoch nur dadurch illustriert, daß die Probe 3,2 etwas tiefer liegt als die Proben 2, ungeachtet dessen, daß der Kohlenstoffgehalt entgegengesetzte Einwirkung haben muß.

Diese Beobachtungen stimmen mit unserem nun gewonnenen Standpunkt überein.

So weiß man, daß steigender Kohlenstoffgehalt die spez. Wärme für Eisen (bei hier in Rede stehenden Gehalten) nur sehr wenig beeinflußt[3]), während der Schmelzpunkt bedeutend sinkt; wie bei Legierungen im allgemeinen, muß die totale Schmelzwärme hierdurch erniedrigt werden; gleichzeitig nimmt auch die Wärmeleitungsfähigkeit ab; die Viskosität des geschmolzenen Metalls dürfte wohl durch den geringen Kohlenstoffgehalt wenig beeinflußt werden. Das Ergebnis muß also werden, daß die Zerstäubung zunimmt, wie es die Erfahrung gezeigt hat.

1) Die erste Bestimmung am weichen Eisen ist wegen Schlackengehalt ausgeschlossen worden.

2) Loc. cit. S. 65.

3) P. Oberhoffer, l. c.

7. Bestimmung an einigen Legierungen, welche den Einfluß der Viskosität zeigen.

Es bietet recht großes Interesse zu sehen, wie eutektische Legierungen sich quantitativ in bezug auf die Zerstäubungshärte verhalten. Es ist nämlich nicht denkbar, daß bei diesen die Viskosität und Oberflächenspannung des geschmolzenen Metalles in gleicher Weise verlaufen wie die totalen Schmelzwärmen (wie es für reine Metalle der Fall zu sein scheint).

Die Bestimmungen wurden vom Assistenten R. Arpl in Uebereinstimmung mit The Svedberg's Bestimmungen ausgeführt. Die Pb-, Bi- und Sn-Stäbe waren die, welche The Svedberg mir bereitwilligst zur Verfügung gestellt hatte. Rose's und Wood's Legierungen, ebenso wie die in die beiden anderen eutektischen Legierungen eingehenden Metalle Bi und Sn, waren von C. A. F. Kahlbaum geliefert, Pb von der Chemischen Fabrik Jon, Stockholm.

Tabelle 6.

Kapazität: 0,0022 Mikrofarad.

Effektive Stromstärke $i_{eff} = 1,2$ Ampère.

Unterbrechungszahl = 60 in der Sek.

Zeit pro Bestimmung $\tau = 2$ Min.

Flüssigkeit: Aethyläther.

Metall, resp. Legierung	Gewichtsverlust g	Durchschnittszahl
Bi	0,0135	0,0138
	0,0140	
Pb-Bi: Eut.	0,0086	0,0076
	0,0066	
Pb	0,0195	0,0198
	0,0201	
Pb-Sn: Eut.	0,0060	0,0059
	0,0058	
Sn	0,0100	0,0091
	0,0082	
Roses Leg.	0,0073	0,0070
	0,0066	
Wood's Leg.	0,0116	0,0103
	0,0090	

Die für Bi, Pb, Sn gefundenen Werte stehen in derselben Reihenfolge wie bei The Svedberg's Bestimmungen; da indessen das Verhältnis zwischen seinen Werten, für i_{eff} = 1,20 Amp., und den vorstehenden 2,2, 2,0, 1,5 ist, und entsprechende Variationen auch für die übrigen i_{eff} vorhanden sind, geht hervor, daß die Bestimmungen nicht völlig vergleichbar sind — und daß quantitative Bestimmungen mit einer gewissen Vorsicht aufgenommen werden müssen.

Indessen geht aus Tab. 6 mit voller Sicherheit hervor, daß die eutektischen Legierungen eine beträchtlich größere Zerstäubungshärte haben, als die darin enthaltenen reinen Metalle.

Da die totale Schmelzwärme für die eutektischen Mischungen niedriger sein muß als für die entspr. reinen Metalle und dasselbe mehr oder weniger die Wärmeleitungsfähigkeit betreffen muß, würden diese Faktoren beide eine vermehrte Zerstäubung verursachen. Wir können hieraus schließen, daß für die eutektischen Legierungen der Einfluß der Viskosität, bezw. der Oberflächenspannung, größer sein muß als für die reinen Metalle. Da indessen von H. Siedentopf[1]) und speziell von L. Grunmach[2]) gezeigt worden ist, daß die Oberflächenspannung für z. B. Pb-Sn-Legierungen zwischen der Oberflächenspannung für die entspr. reinen Metalle liegt, scheint es wahrscheinlich, daß für geschmolzene Legierungen die Viskosität bedeutend höher ist als für die darin enthaltenen reinen Metalle.

Direkte Bestimmungen hierüber sind bis heute nicht bekannt; sie würden besonders großes Interesse darbieten, zumal ja bekannt ist, daß die Viskosität der festen Metallösungen bedeutend größer ist als die der reinen Metalle.

Vorstehende Schlußfolgerung wird durch die mikroskopische Untersuchung bestätigt. Die Durchmesser der an sämtlichen eutektischen Legierungen erhaltenen Schmelzkrater sind wesentlich größer als für die reinen Metalle unter denselben Umständen, und zwar in Uebereinstimmung mit niedrigerer totaler Schmelzwärme und Wärmeleitungsfähigkeit. So ist vergleichshalber eine Blei-Elektrode in Fig. 19, Taf. IV (Vergr. 100 mal), abgebildet; in Fig. 20, Taf. IV (100 mal), sind die Krater zu sehen, die an der Blei-Wismut-Legierung gewonnen wurden. Dagegen ist die Oberfläche der Krater unverhältnismäßig viel ebener,

[1]) H. Siedentopf, Diss. (Göttingen 1897).
[2]) L. Grunmach, Ann. d. Physik (4), 3, 660 (1900).

glatter als für die reinen Metalle. Dies findet seine Erklärung durch die Annahme, daß die Viskosität der geschmolzenen Legierung größer ist als die der reinen Metalle (vergl. den Unterschied zwischen den Kratern an Asphalt und an Paraffin, Fig. 10, Taf. I, und Fig. 11, Taf. II!).

Bemerkenswert ist, daß an Wood's Legierung, die ja den niedrigsten Schmelzpunkt (60,5^0 C) hat, die Grenzen zwischen den Kratern wenig scharf waren, was ersichtlich von partieller Schmelzung der ganzen Elektrodenoberfläche herrührt (Fig. 21, Taf. IV, Vergr. 100 mal).

8. Die Abhängigkeit der Zerstäubung von der Stromstärke und ihre Unabhängigkeit von der Stromrichtung.

The Svedberg's Bestimmungen haben gezeigt, daß die Zerstäubung nahezu proportional zum Quadrat der Stromstärke, i^2, im allgemeinen aber etwas kleiner ist. Dieses Verhältnis erhält nun eine einfache Erklärung: unter im übrigen konstanten Umständen muß die Zerstäubung, da sie eine thermische Erscheinung ist, proportional zur erzeugten Wärmemenge, d. h. zum Quadrat der Stromstärke, sein, vorausgesetzt, daß der Widerstand in der Funkenstrecke konstant ist. Bei Lichtbogen in Luft wird ja die erzeugte Wärmemenge nicht völlig proportional zu i^2, da ja der Widerstand des Lichtbogens mit steigender Stromstärke etwas abnimmt; nimmt man dieselbe Sachlage auch bei Lichtbogen in Flüssigkeit an, so resultiert der allgemeine Verlauf von The Sedberg's Kurven.

An einer Erklärung hat es bisher gefehlt für das Verhältnis, daß der Gewichtsverlust an Kathode und Anode identisch ist, wie es The Svedberg konstatiert hat[1]). Unter spezifisch elektrischen Gesichtspunkten müßte ein deutlicher Unterschied vorhanden sein. Unter thermischen Gesichtspunkten dahingegen ist die Zerstäubung unabhängig von der Stromrichtung an und für sich, und nur von der bei jeder Elektrode frei werdenden Wärmemenge abhängig. Nun sind ja bei Lichtbogen in Luft zwischen Metallelektroden die Spannungsgefälle an Kathode und Anode ziemlich gleich[2]), also muß in Luft die Zerstäubung der Metallelektroden ziemlich gleich groß sein, auch bei Gleichstrom und noch mehr bei oszillierendem Lichtbogen.

In Flüssigkeit dagegen kann bei andauerndem Gleichstrom der Spannungsabfall freilich nicht wohl an beiden Elektroden gleich sein,

[1]) Siehe speziell Th. Svedberg, Quantitative Untersuchungen über die elektrische Kolloidsynthese II. Arkiv för kemi, mineralogi och geologi 3, 9 (1908).

[2]) Vgl. z. B. J. Stark in Winkelmann's Handbuch der Physik 4, 1, 531.

da die Zersetzungsprodukte der Flüssigkeit mit dem oder gegen den Strom wandern und Unterschied verursachen müssen. Bei äußerst kurzdauerndem Gleichstrom bleibt dagegen den Zersetzungsprodukten keine Zeit, nennenswert zu wandern; es fehlt dann die Veranlassung zu einem wesentlichen Unterschiede in Spannungsgefällen an Anode und Kathode, und die Gewichtsverluste derselben müssen daher ziemlich gleich ausfallen; wenn obendrein die Entladung oszillierend ist, werden offenbar die Gewichtsverluste des weiteren ausgeglichen werden.

Im Zusammenhang hiermit sei auch hevorgehoben, daß das von The Svedberg experimentell ermittelte Optimum für hohe Zerstäubung geklärt wird: die Kapazität muß hoch sein, um eine hinreichende Wärmemenge in jedem Funken abzugeben; heftige, schnelle Unterbrechungen sind selbstredend erwünscht.

Schlußsatz.

Es hat sich also gezeigt, daß die Hypothese, von der wir ausgegangen sind, auf mehrfache Art eine gute Bestätigung gewonnen hat. Aus der dargelegten Theorie von der elektrischen Kolloidsynthese als einer rein thermisch-mechanischen Schmelzerscheinung, erhält man eine einheitliche Auffassung von einer ganzen Reihe verschiedener Verhältnisse bei derselben. Eine spezifische Zerstäubungsfähigkeit des elektrischen Stromes braucht man nicht anzunehmen; irgendwelche chemische Kräfte ebenso wenig. Die behandelten Erscheinungen sind nicht „Dispersoidchemie", sondern „Dispersoidphysik".

V. Verwandte Prozesse.

Die ursprüngliche Bredig'sche Dispersionsmethode mit Gleichstrom kommt in prinzipieller Hinsicht der Svedberg'schen so nahe, daß man auch betreffs der ersteren behaupten kann, daß sie von thermisch-mechanischer Natur ist. Hierfür sprechen mehrere Gründe, welche anzuführen nicht erforderlich sein dürfte.

Dahingegen ist es fraglich, ob möglicherweise diese Annahme auch gemacht werden kann bei der viel besprochenen Metallzerstäubung, die bei Gleichstromelektrolyse beobachtet wird, und die, bereits bekannt durch die Arbeiten von J. W. Ritter, H. Davy und H. G. Magnus, speziell studiert worden ist von G. Bredig und F. Haber[1]),

[1]) G. Bredig und F. Haber, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 31, 2741 (1898).

F. Haber und M. Sack)[1], F. Haber[2]), E. Müller und R. Lucas[3]), E. Müller und R. Nowakowsky[4]) u. a. m.

Für die Erklärung dieser Metallzerstäubung sind die verschiedensten Theorien aufgestellt worden. Die älteren Verfasser nahmen rein chemische Reaktionen an[5]). E. Müller und R. Lucas[6]) sind der Meinung, daß die Zerstäubung von einer vorübergehenden negativen Ladung der Metallionen herrühre. F. Haber wiederum sieht den Grund in der Bildung von Alkalilegierungen oder von Hydriden, von welchen angenommen wird, daß sie mit der spezifischen chemischen Eigenschaft ausgestattet sind, in Wasserlösungen unter Zerstäubung zersetzt. zu werden; diese Auffassung ist in einer späteren Arbeit F. Haber's[7]) etwas modifiziert worden mit Rücksicht auf eine gewisse „Deckenschichtbildung“, die zum Gegenstand umfangreicher elektrochemischer Betrachtungen gemacht worden ist.

Da es für diese Zerstäubung charakteristisch ist, daß sie bei großer Stromdichte (z. B. 10 Amp. pro cm², einseitig) auftritt, ist es naheliegend anzunehmen, daß auch hier rein thermische Kräfte mitspielen. Speziell ließe sich denken, daß die an den Elektroden stattfindende Gasentwicklung die Wärmeentwicklung sukzessive auf einzelne Punkte beschränken werde, so daß bedeutende Temperaturen an einzelnen Punkten erzielt werden könnten, an welchen nach dem Vorhergenden Zerstäubung eintreten könnte. Diese Vermutung wird dadurch bestärkt, daß es gerade die Metalle Blei, Wismut, Thallium, Antimon, Zinn sind, welche diese Zerstäubung zeigen, oder mit anderen Worten gerade diejenigen, die auch bei The Svedberg's Methode die größte Zerstäubungsweichheit haben.

Indessen haben einige Handversuche gezeigt, daß, wenn die elektrolytische Zerstäubung der Wechselstromzerstäubung parallel gestellt werden kann, sie jedenfalls in weit kleinerem Maßstabe erfolgt. Schmelzkrater von derselben Größenordnung, wie die im Vorstehenden beschriebenen, kommen selbst bei deutlicher Kolloid-

1) F. Haber und M. Sack, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 245, 541 (1902); Trans. Amer. Elektrochem. Soc. 2, 189 (1902); Zeitschr. f. anorg. Chem. 34, 286 (1908).

2) F. Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. 11 660, 827 (1905).

3) E. Müller und R. Lucas, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 521 (1905).

4) E. Müller und R. Nowakowsky, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 38, 3779 (1905).

5) Vgl. G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität. II, 558 (1894).

6) E. Müller und R. Lucas, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 521 (1905).

7) F. Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 541 (1902).

bildung nicht vor. Indessen ist es natürlich möglich, daß, sei es durch Stromwärme oder durch chemische Reaktion an der Kathode, z. B. durch momentan abgesetztes Alkalimetall bezw. Legierung an einzelnen Punkten hohe Temperaturen erzielt werden können und daß demnach auf jeden Fall eine thermische Zerstäubung sich geltend macht. Da diese Erklärung als einfacher als die dargelegten Hypothesen bezeichnet werden muß, verdient sie näher erwogen zu werden, was ganz außerhalb des Rahmens dieser Untersuchung liegt. — Bei sehr hoher Stromdichte müssen jedenfalls lokale Schmelzungen eintreten.

Ein anderes benachbartes Gebiet voller abweichender Meinungen, ist die Kathodenzerstäubung im Vakuum bei Glimmlicht, studiert von J. W. Hittorf, W. Crookes, G. Granqvist, L. Holborn und L. Austin, V. Kohlschütter, Fr. Fischer u. a. m. Ueber die Natur derselben wird ja eine recht lebhafte Diskussion geführt, welche sich besonders um die Frage dreht „Chemische oder physikalische Theorie der Zerstäubungserscheinungen?"

Man bemerkt hier mit besonders großem Interesse, daß J. Stark[1] gegenüber einer speziellen, chemischen Theorie von V. Kohlschütter, wonach die Zerstäubung von der Entstehung chemischer Verbindungen, z. B. von Platin und Argon — herrühren sollte, eine rein physikalische Theorie aufgestellt hat, deren Inhalt, mutatis mutandis, den vorliegenden Gesichtspunkten sehr nahe kommt. „In erster Linie haben wir die Zerstäubung als Verdampfung zu betrachten und auf die Temperatur zurückzuführen, welche die schnellen positiven Ionen (Kanalstrahlen) an ihren Auftreffstellen an der Kathodenoberfläche hervorrufen." D. h., J. Stark nimmt an, daß die Zerstäubung dadurch stattfindet, daß auf Grund des elektrischen Stromes einzelne, diskrete Punkte (diejenigen, die von der großen Bewegungsenergie eines positiven Ion getroffen werden) eine sehr hohe Temperatur erhalten, während die Kathode im übrigen eine niedrige Temperatur beibehält; die große kinetische Energie des positiven Ions sollte die Zersträubung veranlassen.

Diese Erklärung, welche eine Präzisierung und Entwicklung der bereits von J. W. Hittorf gegebenen ist, scheint mir der erwähnten chemischen entschieden überlegen und gewährt eine Menge neuer

[1] J. Stark, Ueber die zerstäubende Wirkung der Kanalstrahlen (Emission sekundärer Atomstrahlen). Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 752 (1908). Winkelmann's Handbuch IV: **1**, 629 (1905).

Angriffspunkte am Problem. Es kann für dieselbe von gewissem Interesse sein, daß in der vorliegenden Arbeit ähnliche Verhältnisse, obgleich in derberem Maßstabe, mikroskopisch haben konstatiert werden können. Anstatt daß wir in unserem Falle als dominierenden Faktor die totale Schmelzwärme hatten, hat man hier die totale Dampfbildungswärme der Metalle zu erwarten. Leider fehlt es hier fast gänzlich an experimentellen Daten, so daß die Kontrolle einstweilen ausbleiben muß. Die Wärmeleitungsfähigkeit ist hier mutmaßlich von untergeordneter Bedeutung. Daß die Zerstäubung in Mengen proportional zum Atomgewicht oder Multiplen davon geschehen sollte, wie man gemeint hat, ist wenig wahrscheinlich, und findet, wie F. Fischer[1]) betont hat, kaum Stützpunkte in den Beobachtungsdaten.

Andererseits können hier natürlich chemische Verhältnisse einwirken, wie J. Stark sehr richtig hervorgehoben hat, z. B. Oxydbildung an Aluminium bei sauerstoffhaltigem Gas.

Zum Schluß möchte ich den Herren Kuratoren des „Järnkontoret" meinen Dank aussprechen für die Freigebigkeit, mit welcher sie einen Beitrag zum Ankauf von Instrumenten gewährt haben — einen Beitrag, ohne welchen die vorliegende Untersuchung sicherlich nicht ausgeführt worden wäre,

Ferner bringe ich meinem Kollegen, Professor The Svedberg meinen herzlichsten Dank dar für die große Zuvorkommenheit, mir ein großes und wertvolles Versuchsmaterial zur Verfügung zu stellen, das mir von großem Nutzen gewesen ist, und ebenso meinem Assistenten, Fil. Kand. R. Arpi für seine vorzügliche Hilfeleistung.

Zusammenfassung.

1. Diese Arbeit wurde veranlaßt durch die Absicht, zu ermitteln, ob man sich bei metallographischen Arbeiten als einer Art physikalischen Aetzung der von The Svedberg für Kolloidsynthese ausgearbeiteten elektrischen Zerstäubungsmethode bedienen kann.

2. Es ist hier gelungen auf mehrfache Art nachzuweisen, daß diese, ihrer eigentlichen Natur nach bisher unaufgeklärte Methode aus einem rein thermisch-mechanischen Vorgang besteht: an den

[1]) F. Fischer, Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 512 (1909).

Anlegeflächen der kurz dauernden Lichtbögen, die bei der Induktoriumentladung mit parallelgeschalteter Kapazität erhalten werden, schmilzt das Metall, deutliche Schmelzkrater abgebend (siehe z. B. Fig. 7—9, Taf. I, welche in ganz anderer Weise mit völlig gleichem Aussehen synthetisch nachgebildet werden konnten, Fig. 10, Taf. I); die nach Aufhören des Bogens zuströmende Flüssigkeit bildet die Hauptursache der Ausschleuderung, Zerstäubung, des geschmolzenen Metalles.

3. Demgemäß ist die Zerstäubung verschiedener Metalle in dominierendem Grade 1. von der totalen Schmelzwärme derselben und 2. ihrer Wärmeleitungsfähigkeit abhängig. Hieraus gehen die aus The Svedberg's Bestimmungen hervorgehende Reihenfolge der Metalle und andere Eigentümlichkeiten hervor, für welche es an einem einheitlichen Gesichtspunkt gefehlt hat.

4. G. Bredig vermutete in den von ihm elektrisch dargestellten Metallkolloiden feste Metallpartikeln, obwohl sie nicht mikroskopisch wahrgenommen werden konnten. H. Siedentopf und R. Zsigmondy fanden, daß mit dem Ultramikroskop die Partikeln als Diffraktionskreise gesehen, aber nicht ihrer Form nach bestimmt werden können. In vorliegender Arbeit wird nachgewiesen, daß die Partikeln in nach The Svedberg's Methode hergestellten kolloiden Metalllösungen, durch Anwendung der stärksten Vergrößerung und mit geeigneter Seitenbelichtung auch ihrer Form nach genau bestimmt und photographiert werden können: sie bestehen aus regelmäßigen Kügelchen mit Durchmessern von den kleinsten wahrnehmbaren bis zu meistens ungefähr 5 μ hinauf (Fig. 12, 13, Taf. II).

Stockholm, März 1912.

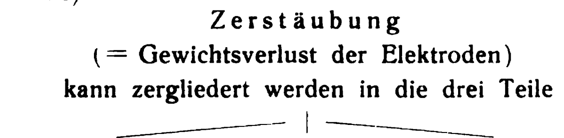
Physikalisches Institut der Universität (Stockholms Högskola).

Spätere Zusätze.

Obschon an einzelnen Punkten der vorigen Schrift eine Retuschierung wohl angebracht wäre, ist die Publikation ein Wiederabdruck der ursprünglichen im Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik erschienenen Arbeit, und ersetzt also dieselbe vollständig. Neu hinzugefügt ist nur der Figurentext. Einige Bemerkungen, die vielleicht klärend wirken hönnen, seien hier nachträglich angefügt.

1. Ausdruck Kolloidsynthese. Der Ausdruck „Kolloidsynthese“ ist im Vorigen in derselben Bedeutung gebraucht wie bei The Svedberg, d. h. eine Methode, Metalle (oder andere Körper) zu zerstäuben. Nachdem es sich nunmehr herausgestellt hat, daß die Teilchengröße der bei dieser Methode erhaltenen dispersen Systeme in unerwarteter Weise so beträchtlich ist, daß im allgemeinen nur ein der Gewichtsmenge nach als ganz geringfügig einzuschätzender Anteil wirklich als kolloid zu bezeichnen ist (Durchmesser etwa unter 0,1 μ nach R. Zsigmondy; vgl. Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie I, 3. Aufl. [Dresden und Leipzig 1912], 32), so muß zugestanden werden, daß der fragliche Ausdruck mit der jetzigen Nomenklatur nicht gut übereinstimmt. M. Kutscherow (Koll.-Zeitschr. 11, 165, 1912), ist neuerdings zu Schlußfolgerungen gekommen, die von den obigen teilweise formell sehr stark divergieren, weil er mit Kolloidsynthese, vielleicht mit besserem Grund, nur die Bildung wirklich kolloider Systeme versteht (jedenfalls ohne dabei dargelegt su haben, daß die Dimensionen der Teilchen seiner „Kolloide“ tatsächlich unter 0,1 μ fallen). Um Fehlschlüsse, die nur in einem abweichenden Sprachgebrauch ihren Grund haben, zu vermeiden, sei folgende Uebersicht gegeben.

Kolloidsynthese = Zerstäubungsmethode (The Svedberg; vorliegende Arbeit).



1	2	3
Bildung wirklicher Kolloide (=Kolloidsynthese nach M. Kutscherow).	Bildung von suspendierten Partikeln (Kügelchen) die bei stilliegendem Objekt(!) mikroskopisch auflösbar sind, > 0,1 μ).	Bildung von gröberen, leicht erkennbaren Kügelchen, die rasch zu Boden sinken.

The Svedberg's Zerstäubungsangaben, wie die oben mitgeteilten, beziehen sich auf die Summe 1 + 2 + 3; M. Kutscherow's auf 1 + 2 (?) Dem angeführten gemäß wurden in der obigen Arbeit als kolloide Partikel auch solche bezeichnet, die größer als 0,1 μ sind (1 + 2).

2. Mikroskopisches. Es sei besonders hervorgehoben, daß die wesentliche Schwierigkeit bei der obigen mikroskopischen Untersuchung darin liegt, die Kügelchen stilliegend zu bekommen — was bei der Benutzung von Immersionsöl gar nicht leicht ist — was

aber unerläßlich ist, um starke Vergrößerungen heranziehen zu können. Für einige weitere Bemerkungen in dieser Richtung, vgl. Koll.-Zeitschr. **11**, 263 (1912).

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß das Material der Fig. 12 und 13 zwar einem Bodensatz entstammt, der als am meisten aussichtsreich als erstes Untersuchungobjekt in Angriff genommen wurde, daß aber jeder Teil der von mir untersuchten Suspensionen auflösbare Kügelchen enthält; sie sind um so leichter zu beobachten, je weicher das betreffende Metall hinsichtlich der Zerstäubung ist. (Da die schwierigen photographischen Aufnahmen dabei gut gelungen waren, lag keine Veranlassung vor, solche an Proben mit nur kleineren Kügelchen zu wiederholen).

3. Schmelzen und Vergasen. In den vorigen Seiten wurde besonderes Gewicht daran gelegt, verständlich zu machen, welch unerwartet wichtige Rolle bei der elektrischen Zerstäubung den Schmelzerscheinungen zukommt; sehr wenig hervorgehoben wurde der Einfluß der Vergasung. Daraus darf nicht geschlossen werden, daß dieser Faktor übersehen wurde (sie ist ja doch mehrfach erwähnt worden), vielmehr wurde dieser nahe auf der Hand liegende Faktor wenig hervorgehoben, weil kaum zu befürchten war, daß er übersehen werde. In den späteren Bemerkungen, Koll.-Zeitschr. 11, 266 (1912), wurden diese beiden Faktoren näher auseinandergesetzt; es sei hier darauf hingewiesen.

Wenn auch durch die Häufigkeitsbeobachtungen in Fig. 5 ersichtlich ist, daß von den gröbsten zu den feineren Kügelchen herab eine kontinuierliche Reihe vorhanden ist, so schließt dies allerdings m. E. nicht aus, daß bei genaueren Messungsserien eine Ueberlagerung möglicherweise zu konstatieren wäre von Häufigkeitskurven dampfgebildeter und schmelzgebildeter Kügelchen.

4. Physikalisch oder chemisch? Es ist richtig wie H. Brehm in seinem Referate (Koll.-Zeitschr. **11**, 301, 1912) vermutet, daß mir die theoretische Arbeit von Wo. Ostwald (Koll.-Zeitschr. **7**, 132, 1910) entgangen war, „vermutlich wegen des nicht sehr kennzeichnenden Titels dieser Arbeit". Den darin entwickelten Auffassungen stimme ich insoweit vollständig bei, als physikalische Faktoren in den Vordergrund gezogen wurden; es ist mir jedoch nicht möglich zur Ueberzeugung zu gelangen, daß eine negative Oberflächenspannung heranzuziehen sei.

Daß in den kürzlich erschienenen Beobachtungen M. Kutscherow's kein Grund vorliegt spezielle chemische Kräfte anzunehmen, glaube ich schon dargelegt zu haben (Koll.-Zeitschr. 11, 263, 1912).

Vielleicht würde man in einem soeben mitgeteilten Befund von C. Thomae (Koll.-Zeitschr. 11, 268, 1912), daß Kohlenstoff in reinem Wasser nicht, nach Natronzusatz jedoch sehr merkbar zerstäubt wurde, eine speziell chemische Wirkung erblicken wollen. Dies ist jedoch noch nicht nötig: nach den bekannten Untersuchungen von G. Bredig und F. Haber u. a, wissen wir ja, daß bei Elektrolyse von Alkalimetallen Zerstäubung einsetzen kann; m. E. kann man dies als thermisch hervorgerufen annehmen, indem stellenweise hohe Temperaturen, von der Hydrationswärme der eben ausgefällten Alkalimetalle kräftig unterstützt, wohl entstehen können. Wird dies angenommen, so ist es ja recht plausibel, daß auch das Elektrodenmaterial (Graphit) gleichzeitig zerstäubt werden kann; übrigens wird ja die Stromstärke von dem Alkalizusatz beträchtlich erhöht.

Daß die Annahme hoher lokaler Temperaturen, die zuerst von J. Stark für die Erklärung der Vakuumzerstäubung herangezogen wurde, auch der Wirklichkeit tatsächlich entspricht, habe ich neuerdings Gelegenheit gehabt wahrzunehmen, und zwar an einem Vakuumzerstäubungsapparat, den Fil. Lic. G. Ising im hiesigen Institut vor kurzem hergestellt hat. Wenn bei zunehmender Verdünnung die Zerstäubung ziemlich kräftig geworden ist und hohe Stromstärke zur Anwendung gelangt, beobachtet man an der Kathode (2 Pt-Bleche 1×10 cm) ein kräftiges Aufleuchten einzelner, unregelmäßig auftretender Punkte (so daß es sogar mit einem Sphintariskop eine gewisse Aehnlichkeit besitzt). Man bekommt den Eindruck, daß die sehr auffällige Energiekonzentration an einzelnen Punkten großenteils darauf beruht, daß eine einmal eingetretene schwache lokale Verdampfung eine entschiedene Zuwachstendenz besitzt, wohl weil der entstandene, gutleitende Dampf ein beträchtliches Ansteigen der lokalen Stromdichte verursacht. Jedenfalls ist es nicht eine bloße Annahme, daß auf einzelnen Punkten sehr hohe Temperaturen entstehen, sondern eine sogar mit unbewaffneten Auge zu beobachtende Tatsache.

Daß es Zerstäubungsprozesse gibt, die von chemischen Kräften primär verursacht werden, scheint mir offenbar (und zwar sind die Zerstäubungen um so kräftiger zu erwarten, je beträchtlicher die Reaktionswärme); an dem Funkeln eines hoch erhitzten Eisenstückes beobachtet man ja z. B. eine Zerstäubung, die der Oxydation primär

zuzuschreiben ist; allerdings entstehen dabei lokal sehr hohe Temperaturen, so daß eine thermische Auffassung auch hier zulässig ist.

Es ist wohl kaum nötig hervorzuheben, daß die hier entwickelte thermische Theorie, die sich zunächst nur auf die Svedberg'sche Methode bezieht, eine Gültigkeit für sämtliche Dispersionserscheinungen nicht beansprucht, wenn sie auch in erheblicher Weise generalisierbar ist. Es wäre z. B. offenbar unbefugt, von thermischer Ursache zu reden, bei der — den Herren Kolloidchemikern wohl wenig bekannten — Metallzerstäubungsmethode von J. Langellot[1]), welcher in den siebziger Jahren des siebzehnten Jahrhunderts in seiner „philosophischen Mühle" durch monatelanges Reiben von Gold ein rosa gefärbtes Wasser darstellen konnte, daß wir wohl als Goldkolloid anzusprechen befugt sind.

Stockholm, Januar 1913.

Physikalisches Institut der Universität.

[1]) J. Langellot, Epistola ad Naturae Curiosos de quibusdam in Chymia praetermissis. (Hamburg 1672. Deutsch Nürnberg 1672.)

Die Tonverflüssigung durch Alkali.

Von Johannes K. Neubert. (Eing. d. 23. Dez. 1912)

(Aus dem elektrochemischen Laboratorium der Königl. Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden.)

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Einer der wichtigsten Vorgänge in der Tonwarenindustrie ist die Formgebung. Aus der zuerst üblichen Handformerei ging die Formerei mittelst der Drehscheibe hervor, welche heute noch in Anwendung ist, hauptsächlich zur Erzeugung dünnwandiger Gefäße; zur vorteilhaften Herstellung größerer Tonwaren führte man Pressen ein. Diese Verfahren genügten aber nicht für alle Zwecke. Man nahm seine Zuflucht zum Quetschen in Gipsformen und kam schließlich dazu, den Ton als schlammige Masse in Gipsformen zu gießen. Der Gips saugte das Wasser bis zu einem bestimmten Grade auf und ließ dadurch auf seiner Oberfläche eine Tonschicht von ge-

nügender Widerstandsfähigkeit entstehen. Als Vorteile des Gießverfahrens sind zu nennen: billige Herstellung des Ausgangsmaterials, des Massebreies, leichte Arbeit und deshalb leichte Beschaffung von Gießern, große Produktion bei geringer Anzahl von Arbeitskräften. Von Nachteil sind: die Erfordernis einer großen Anzahl von Formen, welche sich zudem stark abnützen, großer Wärmeaufwand beim Trocknen, ein lockerer, poröser stark schwindender Scherben. Diese starke Schwindung hatte die weitere unangenehme Folge des öfteren Reißens der so hergestellten Gegenstände.

Die Formgebung durch Gießen wurde zuerst in den 80er Jahren des 18. Jahrhunderts[1]) ausgeübt und zwar in Tournay. Die Erzeugnisse waren hauptsächlich Tassen, Näpfe, Zukerdosen und ähnliches. 1814 begann man in der Königlichen Manufaktur zu Sèvres nach diesem Verfahren zu arbeiten. Es wurde dort bald herausgefunden, daß die zum Gießen verwendeten Tone nicht zu plastisch sein dürfen[2]), da sonst auf der Gipsform sofort eine beinahe undurchdringliche Schicht gebildet wird, welche eine weitere Absorption des Wassers hindert; ferner erkannte man, daß es vorteilhaft ist, dem Gießton die Hälfte seines Gewichts an Drehspänen zuzusetzen.

In Tournay setzte man der Gießmasse 3 Proz. Pottasche zu[3]), um ihr die zum Haften an der Form nötige Geschmeidigkeit zu geben. Man wußte also sehr wohl, daß man bei Verwendung von Pottasche eine Wirkung erzielte, welche sonst nur durch einen vermehrten Wasserzusatz zu erreichen war.

Ein anderes, ebenfalls von weit vorgeschrittener Technik zeugendes Verfahren war in St. Amand gebräuchlich. Eine Angabe darüber findet sich in dem schon erwähnten Werke A. Brongniart's[4]). Es heißt dort: „Die Masse dieser gewöhnlichen weichen Porzellane hat als plastische Grundlage eine Mischung von tonigem Mergel und Töpferton, als Flußmittel eine Fritte. In St. Amand setzt sich die Fritte zusammen aus:

2 Teilen Alicantasoda,

7 Teilen grauen Sandes gebräunt mit Moor = Heideboden (foncé de terre de bruyère = Erde, welche die Ueberreste von Pflanzen einschließt.

---

1) A. Brongniart, Traité des arts céramiques ou des poteries (1844), 1, 149–150.

2) Die Massen der Kgl. Porzellanmanufaktur Berlin, welche Halle'schen Kaolin enthalten, eignen sich z. B. nicht zum Gießen.

3) A. Brongniart, l. c. 2, 469.

4) A. Brongniart, l. c. 2, 467.

Die Masse setzt sich zusammen aus:

9—12 Teilen des Tonmergels,
9 Teilen Kreide,
100 Teilen der oben beschriebenen Fritte.

Da die Masse aus einer so großen Menge ungeschmeidiger Substanzen bestand, besaß sie keine Plastizität und die Formgebung konnte nur durch Abdrücken und Gießen erfolgen. Um der Masse aber die selbst zum Abdrücken unerläßliche Plastizität zu geben, wurde sie in entsprechender Weise mit Wasser oder noch besser mit Urin versetzt.

Da ausdrücklich gesagt ist, daß der Sand terre de bruyère enthalten müsse, haben wir hier erstmalig den absichtlichen Zusatz humusartiger Substanzen unter Verwendung alkalischer Anmacheflüssigkeit zu konstatieren. Recht interessant ist es, im Vergleich zu diesem Verfahren die Patentansprüche der folgenden beiden Patente zu betrachten. D. R. P. 201 404, 80 b, 24, 29. August 1906.

1. Verfahren Kaolin, Tone und aus ihnen hergestellte keramische Mischungen unter Zusatz von Gerbsäure plastischer zu machen, dadurch gekennzeichnet, daß man ihnen Gerbsäure in Verbindung mit Alkali oder Ammoniak in geeigneten Verhältnissen zugibt oder auch dadurch, daß man durch Gerbsäure und einen Ueberschuß an alkalischen Zusätzen der Masse zunächst eine gewisse Beweglichkeit bezw. Flüssigkeit verleiht und diese dann ganz oder teilweise durch Zugabe von Säure wieder aufhebt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle der Gerbsäure andere hochmolekulare organische Säuren, insbesondere Humussäure verwendet werden.

D. R. P. 201 987, 80 b, 24, 4. August 1906. Herstellung gießbarer Massen aus einem an sich nicht für das Gießverfahren geeigneten Ton oder Kaolin oder aus einer Mischung von solchem Ton oder Kaolin mit Magermitteln, dadurch gekennzeichnet, daß der Masse neben den bekannten alkalischen Zusätzen humöse Substanzen, wie Kasseler Braun, Torf, Braunkohle hinzugefügt werden.

Einen anderen Hinweis auf die Verwendung alkalischer Gießschlicker finden wir bei C. Hartmann[1]). Er empfiehlt, der Tonmasse behufs Gießens Salzsäure, Salpetersäure, Kochsalz oder schwarze Seife zuzufügen; während die ersten drei Substanzen verdickend

[1]) C. Hartmann, Die Tonwarenfabrikation 1850. Siehe auch Sprechsaal 1894, 1028.

wirken, kommt bei letzterer die alkalische Beschaffenheit zur Geltung, welche eine Verflüssigung herbeiführt.

Trotz der Vorteile, welche das alkalische Gießverfahren bietet, ist es bis in die 90er Jahre des 19. Jahrhunderts nicht in größerem Maßstabe angewendet worden, denn es wäre sonst nicht recht verständlich, wie dem Karlsbader Advokaten, Dr. Goetz ein D. R. P.[1]) hätte erteilt werden können, auf folgenden Anspruch hin:

Verfahren zur Herstellung von Gußschlicker, Porzellan und Hartsteinguterzeugnissen, bestehend in der Anrührung der sogenannten Masse mit einer wässrigen Lösung von Soda oder Natriumbikarbonat mit oder ohne Zusatz von Zinnober. In dem österreichischen Privilegium vom 22. März 1893 wurde das Verfahren ausgedehnt auf das Anrühren der Masse mit einer der Basen Natron, Kali, Lithion, Ammonium oder mit einer wässrigen Lösung eines einfach oder mehrfach kohlensauren Salzes dieser Basen, sowie auch der kieselsauren und Fluorsalze dieser Basen mit oder ohne Zusatz von Zinnober.

Alle die genannten Stoffe wirken nur infolge ihrer alkalischen Eigenschaften. Der Zinnober ist für die Verflüssigung wohl ohne Bedeutung.

Durch die Erteilung des Patentes an Dr. Goetz wurde die allgemeine Aufmerksamkeit auf dieses Verfahren gelenkt, besonders da die Fabrikanten, welche in aller Stille bereits nach ihm gearbeitet hatten, eine erfolgreiche Nichtigkeitsklage anstrengten[2]).

Wie bei dem Verfahren von Dr. Goetz, so dürfte wohl auch bei dem von R. Hagedorn[3]), nach dem einer Mischung von Ton, Kreide, Quarz, gemahlenes Glas zugesetzt und dadurch eine erhebliche Verminderung des Wasserzusatzes erzielt wird, das wesentliche der verdünnende Einfluß des Alkalis sein, welches sich durch die Einwirkung des Wassers auf Glas bildet.

Die damals allgemein übliche Masse bestand aus Kaolin mit einem Zuschlag von 5 Proz. plastischen Tonen, und man war genötigt, die Zuschläge (gebrannte Scherben, Quarz, Feldspat usw.) als feinkörniges Material zu verwenden[4]). Infolgedessen kam man nicht über eine Wandstärke von höchstens 1 cm hinaus — ein starker Mangel

[1]) D. R. P. 75247, 80b, 23. Oktober 1891. Sprechsaal 1894, 637, 685, 738. Ferner: 615, 664, 689.

[2]) Am 10. Oktober 1896 in der Berufungsinstanz vom Reichsgericht entschieden. Sprechsaal 1895, 1339; 1896, 1165.

[3]) D. R. P. 90697 vom 23. Oktober 1895. Jahresberichte **43**, 722 (1897).

[4]) Sprechsaal 1901, 1009.

des Verfahrens. E. Weber[1]) fand nun, daß man bei ausschließlicher Anwendung fetten plastischen Tones als Bindemittel und der bekannten Zusätze von Soda, Aetznatron, Ammoniak, Pottasche, Wasserglas, Melasse, Seife usw. mit der Korngröße des Magerungsmittels bis 10 mm gehen konnte und trotzdem eine Masse behielt, welche sich ebensogut gießen ließ, wie die feinkörnige Porzellan- und Steingutmasse, ohne daß sich beim Gießen die grobstückigen Schamottebrocken zu Boden setzen.

Das Weber'sche Verfahren gestattete die Herstellung von Stücken bis 10 cm Wandstärke (Glashäfen, Schmelztiegel usw.) und bewährte sich in der Praxis aufs beste[2]). E. Weber dehnte es späterhin auch auf die Verwendung von grobkörnigem Quarz, Graphit, Schmirgel, Karborund aus[3]).

Das Alkaligießverfahren erfreute sich nun einer immer ausgedehnteren Anwendung, über die Wirkungsweise des Alkalis aber war man sich völlig im Unklaren. Der erste, der überhaupt genaue Angaben über die Art und Weise der Verflüssigung des Tones durch Alkali machte, war H. Seger[4]). H. Seger ließ einen in Wasser aufgeschlämmten Massebrei durch längeres Stehen sich absetzen, zog das klare Wasser ab und erhielt dann einen Brei, der so steif war, daß ein Glasstab hineingesteckt werden konnte, ohne umzusinken. Machte er jedoch durch Zusatz einiger Tropfen Natronlauge, kohlensaures Natron oder Wasserglas das die Masse tränkende Wasser schwach alkalisch, so ging mit dieser eine merkwürdige Veränderung vor; sie wurde erheblich dünner, ließ einen großen Teil der darin vorhandenen Magerungsmittel als einen sich rasch zu Boden setzenden Bestandteil ausfallen, und die darüberstehende dünne Tonlösung brauchte außerordentlich lange Zeit, um sich abzuklären. Setzte H. Seger der Masse dagegen einige Tropfen Säure hinzu, Essigsäure oder Salzsäure, so daß das Wasser sauer reagierte, so steifte sich die Masse so an, daß er das Gefäß umkehren konnte, ohne befürchten zu müssen, daß etwas davon ausflösse. Nach dem Eintrocknen auf das bestimmte Maß war die sauer gemachte Masse auffallend plastischer geworden, während die alkalisch gemachte ihre Plastizität fast vollkommen ver-

---

[1]) D. R. P. 158496, 80b, 14. August 1902.

[2]) Tonindustriezeitung 1907, 736. Henneberg, Bericht über die praktische Anwendung des Weber'schen Verfahrens zur Verflüssigung wasserarmer, grobkörnig gemahlener Tone. Baukeramik 27, 6 (1908).

[3]) D. R. P. 159193, 80b, 12. Juli 1903.

[4]) Tonindustriezeitung 1891, 813. Gesammelte Schriften 1896, 573.

loren hatte. Sehr merkwürdig ist, daß H. Seger nichts von dem Zusammenhang erwähnt, der zwischen der eben beschriebenen Beobachtung und dem Alkaligießverfahren besteht. Die Wirkung der alkalischen Lösungen auf Ton aufzuklären, wurde erstmalig von Zebisch[1]) versucht. Er meint, daß die im Wasser aufgelösten kleinsten Teilchen basischer Substanzen von eckiger, scharfkantiger Form sind, während die Säureteilchen eine genau runde, glatte Form besitzen, die basischen Substanzen also ganz im Gegensatz zu den sauren den Eintritt des Wassers in die Kapillaren des Tones nicht nur verhindern, sondern außerdem die im Ton enthaltenen Wasserteilchen zur Exosmose veranlassen. Es ergibt sich demnach eine Vermehrung des Aufweichwassers bei gleichzeitiger Schrumpfung der Teilchen. Diese werden dadurch leichter beweglich, der Brei erscheint flüssiger. Diese Erklärung dürfte sich wohl heute nicht mehr halten lassen.

Uebrigens ist Zebisch der erste, welcher fand, daß die verdünnende Wirkung der Sodalösung mit deren Konzentration keineswegs regelmäßig steigt, sondern von einer bestimmten Grenze an wieder abnimmt[2]).

Kosmann[3]) führt die Verflüssigung des Tones durch Alkali mehr auf chemische Vorgänge zurück. Er meint, das Hydratwasser der kristallisierten Soda sei von ganz besonderem Einfluß, auch fände eine Wärmeentwicklung statt durch den Uebergang des Hydratwassers von der Soda zum Ton, und dadurch werde die Beweglichkeit der in Berührung befindlichen Teile erhöht. Zudem sollen gewisse Teile Kieselsäure in der Tonsubstanz durch die Soda gelöst werden und durch die so stattfindende Entfernung der zwischengelagerten Kieselsäureteilchen eine mechanische Veränderung der Masse im Sinne der Verdünnung und größeren Beweglichkeit herbeigeführt werden.

In diesem Punkte wurde Kosmann von Zebisch widersprochen[4]), und doch dürfte er so ganz unrecht damit nicht gehabt haben.

In der nächstfolgenden Zeit fand die außerordentlich rasche Entwiklung der Kolloidchemie statt und manche bis dahin unerklärliche Erscheinung konnte mit Hilfe der neugewonnenen Anschauungen recht verständlich gemacht werden. Das Verdienst, die Errungenschaften der Kolloidchemie zuerst zur Aufklärung des Verflüssigungs-

[1]) Sprechsaal 1894, 1005; 1895, 303 ff.
[2]) Sprechsaal 1895, 746.
[3]) Tonindustriezeitung 1895, 746.
[4]) Sprechsaal 1895, 746.

problems herangezogen zu haben, hat A. Lottermoser[1]), indem er auf die Analogie hinwies, die zwischen der Einwirkung des Akalis auf den Ton und der Peptisation gewisser Kolloidgele durch Alkali besteht. Eingehend befaßte sich weiterhin F. Foerster[2]) mit dem Problem.

Zuerst wies er nach, daß sich der Ton im Wasser wie ein Kolloid verhält. Entdeckungen, welche darauf hinwiesen, daß dies tatsächlich der Fall ist, waren schon früher gemacht worden. 1870 fand Chr. Schlösing[3]), daß Ton in destilliertem Wasser lange suspendiert bleibt, man ihn aber zur raschen Abscheidung bringen kann durch Zusatz von geringen Mengen eines löslichen Kalzium- oder Magnesiumsalzes. Kaliumsalze bewirken den Niederschlag nicht so kräftig, noch weniger Natriumsalze. Der koagulierte Schlamm ließ sich leicht filtrieren, während der in Wasser suspendierte Ton das Filter verstopfte. War durch Filtrieren das fällende Salz zum Teil entfernt, so konnte man den Schlamm in destilliertem Wasser aufs neue suspendieren und fällen. Von dem Einfluß, den die Alkalihydroxyde auf Tonaufschlämmungen ausüben, erwähnt Chr. Schlösing nichts. Die erste Mitteilung darüber verdanken wir Durham[4]); nach dessen Versuchen wird die Fähigkeit des Wassers, Ton suspendiert zu halten, verringert durch Zusatz von Säuren oder Salzen und erhöht durch Zusatz von geringen Mengen von Alkalien oder ihrer Karbonate und von Kalk. Die angewendeten Mengen Kalk müssen allerdings sehr gering gewesen sein, wie man sich durch einen Versuch leicht überzeugen kann. Gewöhnlich wird man finden, daß die Tonsuspension koaguliert wird. A. R. Leeds[5]) benutzte denn auch gerade die fällende Eigenschaft des Kalks, um durch Ton getrübte Wässer zu reinigen. Um die Wirkungsweise des Kalks aufzuklären, suspendierte er 2,5 g Kaolin in 0,5 Liter Wasser, die 0,5 g $Ca(OH)_2$ gelöst enthielten, schüttelte von Zeit zu Zeit um und fand, daß nach 3 Stunden 29,4, nach 12 Stunden 40 Proz. des Kalks aus der Lösung verschwunden waren. Dieses Verschwinden erschien A. R. Leeds ganz gut begreiflich. „Denn da der Kaolin ein Zersetzungsprodukt des Feldspats sei, ge-

[1]) A. Lottermoser, Ueber anorganische Kolloide (Stuttgart 1901), 78 u. 79.

[2]) Chem. Ind. 1905, 551.

[3]) Compt. rend. **70**, 1345—1348 (1870). Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **3**, 681 (1870). Bodländer, Neues Jahrbuch für Mineralogie und Geologie **2**, 147—168 (1893). Nachrichten der Kgl. Gesellsch. der Wissensch., Göttingen, mathem. physik. Klasse 1893, 266—267.

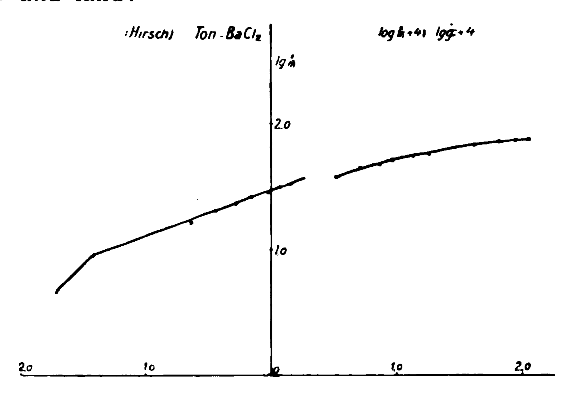
[4]) Compt. rend. **78**, 548 (1874).

[5]) Tonindustriezeitung 1891, 662.

bildet durch Einwirkung von kohlensäurehaltigem Wasser, so könne durch Umkehr der Reaktion, durch Einwirkung von Kalk auf in Wasser suspendierten Kaolin ein Teil des Wassers aus dem Kaolin ausgetrieben und basischer Wasserstoff durch Kalzium ersetzt werden[1])."

Einen höchst interessanten Beitrag zur Erkenntnis der kolloiden Natur des Tones lieferte H. Hirsch[2]). (F. Foerster dürfte zu der Zeit, als er das erste Mal das Verhalten des Tones als das eines Kolloids bezeichnete, kaum darum gewußt haben[3]). H. Hirsch fand, daß Ton beim Niedersinken in einer Chlorbariumlösung einen Teil des Salzes mit niederreiße und daß die Menge von der Konzentration der Lösung und von der Art des Tones abhängt. Das gleiche fand er auch für andere Salze, insbesondere für Blei- und Aluminiumsalze. Salze des Strontiums wurden nicht so stark niedergerissen, noch weniger die des Magnesiums und des Kalziums, von den Alkalisalzen nur das Karbonat. Wie sich Aetznatron verhält, wurde nicht untersucht. Ließ er Salzgemische auf Ton einwirken, so verschoben sich die Verhältnisse. So gelang es z. B., durch Zusatz von Aluminiumchlorid die Absorption (wie H. Hirsch sich ausdrückt) des Chlorbariums aufzuheben. H. Hirsch meint, die Erscheinung beruhe jedenfalls auf einer mechanischen Oberflächenanziehung, und in der Tat, untersucht man die Werte, welche H. Hirsch für die Aufnahme von Chlorbarium durch Klingenberger Ton angibt, so findet man, daß sie sich gut zu der bekannten Adsorptionskurve zusammenfügen.

H. Hirsch suspendierte 100 g Klingenberger Ton in 1 Liter Wasser, löste darin in verschiedenen Ansätzen steigende Mengen Chlorbarium und fand:



[1]) Siehe meine Versuche über das System $Ca(OH)_2$-Kaolin.

[2]) H. Hirsch, Das Verhalten von Ton in Salzlösung, Tonindustriezeitung 1904, 492. Jahresber. 1904, 445.

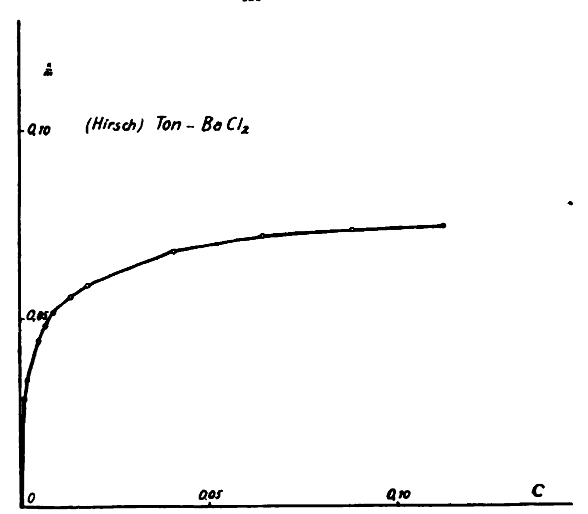
[3]) Im April 1904 diesbezüglicher Vortrag in der Naturwissenschaftl. Ges. Isis, Dresden.



Zugesetzte Menge $BaCl_2$ in mg/Liter	zurückgehalten	Proz.
0,1	0,096	96
0,2	0,192	96
0,3	0,292	97
0,4	0,352	88
0,5	0,424	84,8
0,6	0,489	81,6
0,7	0,551	78,7
0,8	0,603	75,3
0,9	0,654	72,6
1,0	0,701	70,1
1,5	0,808	53,9
2,0	0,930	46,5
2,5	1,009	40,4
3,0	1,087	36,2
4,0	1,164	29,1
5,0	1,231	24,6
10,0	1,412	14,1
15,0	1,527	10,2
20,0	1,535	7,7
25,0	1,551	6,2

Aus diesen Zahlen berechnete ich die $\frac{x}{m}$ und c-Werte der Adsorptionsformel

$$\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$$



Es ergeben sich vorstehende Kurven und nachstehende Tabellen.

100 g Ton halten zurück $BaCl_2$ g	$\frac{x}{m}$ in Millimolen/ccm	$\lg \frac{x}{m} + 4$	In 1000 ccm verbleiben nach der Adsorption $BaCl_2$ g	c in Millimolen/ccm	$\lg c + 4$
0,096	0,000460	0,663	0,004	0,00000192	— 1,717
0,192	0,000922	0,965	0,008	0,00000384	— 1,416
0,292	0,001402	1,147	0,008	0,00000384	— 1,416
0,352	0,001687	1,227	0,048	0,0000230	0,638
0,424	0,002017	1,309	0,076	0,0000365	— 0,438
0,489	0,00235	1,371	0,111	0,0000533	— 0,283
0,551	0,00264	1,422	0,149	0,0000715	— 0,146
0,603	0,00289	1,462	0,197	0,0000945	— 0,025
0,654	0,00313	1,496	0,246	0,0001178	+ 0,071
0,701	0,00336	1,527	0,299	0,0001435	+ 0,156
0,808	0,00387	1,588	0,692	0,0003308	0,521
0,930	0,00445	1,649	1,070	0,0005130	0,710
1,009	0,00483	1,685	1,491	0,0007160	0,855
1,087	0,00522	1,718	1,913	0,0009170	0,963
1,164	0,00558	1,747	2,836	0,001360	1,133
1,231	0,00591	1,772	3,769	0,001808	1,257
1,412	0,00677	1,831	8,588	0,004120	1,615
1,527	0,00732	1,864	13,473	0,006460	1,810
1,535	0,00736	1,867	18,465	0,008850	1,947
1,551	0,00745	1,872	23,449	0,1127	2,052

Es ist also nicht mehr daran zu zweifeln, daß der Ton einer wässrigen Tonaufschlämmung ein Kolloid ist, und zwar ein negatives, da die Tonteilchen im Spannungsgefälle nach der Anode wandern[1]). F. Foerster fand, daß gerade dieses Verhalten den verschiedenartigsten Tonen gemeinsam sei, wenn auch nicht in gleichem Maße. Wir müssen ja bedenken, daß der Ton nur durch die feine Verteilung zum Kolloid wird und diese Verteilung wird bei verschiedenen Tonen durchaus nicht die gleiche sein, ebensowenig wie wir erwarten können, daß ein und derselbe Ton durch die ganze Masse hindurch eine auch nur annähernd gleiche Teilchengröße zeige — ist der Ton doch kein einheitliches, chemisch genau definierbares Produkt, sondern ein Mineral mit den verschiedensten accessorischen Bestandteilen. F. Foerster sagt denn auch mit vollem Recht, daß ein Ton in seinen Eigenschaften umsomehr einem reinen Kolloid ähneln werde, je mehr er Teile enthält, welche durch Wasser leicht in eine außerordentlich hochgradige Verteilung gebracht werden können. Bei dieser Erklärung bleibt der Einfluß der Schutzkolloide der Tone auf deren kolloiden Charakter unberücksichtigt.

Von den Kolloiden nun wußte man, daß sie sich durch Elektrolyte aus ihren Suspensionen niederschlagen oder auch in ihnen erhalten ließen, je nach Wahl des Elektrolyten. Positive Kolloide (z. B. Eisenhydroxydsol) werden durch geringe Mengen einsäuriger, weitgehend dissoziierter Basen gefällt, durch die entsprechenden Mengen einbasischer starker Säuren jedoch in ihrem Zustand nicht nur erhalten, sondern sogar günstig beeinflußt. Negative Kolloide (z. B. Silbersol) verhalten sich umgekehrt. Sie werden durch Säuren gefällt, durch Basen suspendiert. „Die Fähigkeit der Tone, durch kleine Alkalimengen verflüssigt zu werden, stellt sich demnach als ein besonderer Fall der Beeinflussung feiner Suspensionen durch Elektrolyte dar; die negativ geladenen OH-Ionen stoßen die gleichartig geladenen Tonteilchen rein elektrostatisch auseinander, und die Folge davon ist, daß das Wasser den Ton so innig durchdringen kann, daß er flüssig erscheint."

Hiermit hat F. Foerster als erster eine einleuchtende Vorstellung von der Wirkungsweise des Alkalis entwickelt, welche gestattete, verschiedene Erscheinungen bei der Tonverflüssigung zu erklären und vorherzusagen.

---

[1]) G. Quincke, Poggendorf's Ann. [2] **113**, 513 (1861).

Kurze Zeit nach der eben erörterten Veröffentlichung F. Foerster's befaßte sich M. Böttcher[1]) auf A. Lottermoser's Veranlassung ebenfalls mit der Tonverflüssigung durch Alkali und versuchte vor allen Dingen ein möglichst großes und einwandfreies Versuchsmaterial zu beschaffen, mit dessen Hilfe das Verflüssigungsphänomen mit größerer Sicherheit als bisher gedeutet werden könnte. Er maß die Intensität der Verflüssigung und ihre Abhängigkeit von Konzentration und Natur des angewandten Alkalis.

Zu ungefähr gleicher Zeit suchte Simonis[2]) auf dieselbe Art zu einer Lösung des Problems zu gelangen. Seine Versuchsresultate stimmen mit denen M. Böttcher's im wesentlichen überein.

Da die Arbeit M. Böttcher's als Grundlage für die meinige diente, sei es mir gestattet, etwas ausführlicher dabei zu verweilen. M. Böttcher fand[3]): „Die Hydroxyde NaOH, LiOH, KOH, CsOH und die Karbonate Na_2CO_3, Li_2CO_3 und K_2CO_3 üben ihre verflüssigende und suspendierende Wirkung nur innerhalb ganz bestimmter verhältnismäßig geringer Konzentrationen aus. Ueberschreitet man diese, so schlägt die suspendierende und verflüssigende Wirkung immer mehr in eine fällende und ansteifende um[4]).

Eine Ausnahme von dieser Regel bildet Ammoniak, das in allen Konzentrationen gute Verflüssigung und beständige Suspension gibt. Ein Unterschied gradueller Art besteht zwischen Alkalihydroxyden und den Karbonaten insofern, als die gleiche Menge Ton zur Erreichung der besten Verflüssigung fünf bis sechs mal soviel Karbonat als Hydroxyd verbraucht. NaOH, LiOH, KOH ebenso wie Na_2CO_3, Li_2CO_3, K_2CO_3 sind untereinander wieder ihrer verflüssigenden und suspendierenden Kraft nach unterschieden, und zwar wirken die Natriumverbindungen nahezu gleich stark, die Kaliumverbindungen aber wesentlich schwächer. Bei wässrigen Aufschlämmungen von Kohle liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei solchen von Ton.

Läßt sich auch auf Grund dieser experimentell gefundenen Tatsachen über die Natur des Verflüssigungsvorganges nichts Positives sagen, so ist doch soviel sicher, daß diese Verhältnisse ihre Ursache nicht in einer rein chemischen Reaktion zwischen Alkali und Ton haben können, denn warum sollten dann gerade so kleine Mengen

---

1) Ueber die Verflüssigung des Tones durch Alkali (Dissertation, Dresden 1908). Sprechsaal **42**, 117 (1909). Chem. Centr. **1**, 2030 (1909).

2) Sprechsaal **38**, 597 ff., 881, 1240 (1905); **39**, 169 (1906). J. B. **51**, 344 (1905).

3) M. Böttcher (Dissertation), 70.

4) Für die Soda hatte das Zebisch schon gefunden. Sprechsaal 746 (1895).

Alkali so beträchtliche Aenderungen in der Konsistenz der Tonbreie im Gefolge haben und warum sollte NaOH besser wirken als KOH. Vor allem sprechen auch die Suspensionsversuche mit Kohle dagegen, denn eine chemische Reaktion zwischen diesen beiden ist wohl ausgeschlossen. Was für die Suspensionserscheinungen gilt, ist auch von den vollkommen analogen Verflüssigungserscheinungen anzunehmen."

Die eigentliche Ursache der Verflüssigung erblickt M. Böttcher in der bereits von F. Foerster angenommenen elektrostatischen Auseinanderstoßung der negativ geladenen Tonteilchen durch die OH-Ionen und zwar braucht jeder Ton zu seiner besten Verflüssigung eine ganz bestimmte Menge davon, die nicht wesentlich überschritten werden darf, da sonst eine der Verflüssigung direkt entgegengesetzte Ansteifung des Tonbreies erfolgt. Für diese Tatsache konnte M. Böttcher keine Erklärung bringen. Die größere verflüssigende Kraft der Alkalihydroxyde gegenüber deren Karbonaten führt M. Böttcher entsprechend darauf zurück, daß ein Aequivalent Hydroxyd mehr OH-Ionen enthält, als ein Aequivalent Karbonat, und die Ursache der Unterschiede zwischen den einzelnen Hydroxyden und Karbonaten erblickt M. Böttcher in einer Beeinträchtigung der Wirkung ihrer OH-Ionen durch die entgegenwirkenden verschieden starken Einflüsse ihrer Kationen.

Die Karbonate und Hydroxyde der Alkalien unterscheiden sich nach dem Befunde M. Böttcher's [1]) noch dadurch, daß nur diese von bestimmten Konzentrationen ab dem Tonbrei eine starke Ansteifung erteilen, die aber mit der Zeit verschwindet und einer intensiven Verflüssigung Platz macht. Durch rein chemische Reaktion, wie z. B. Entstehung von Karbonat durch die Kohlensäure der Luft und dadurch Verminderung der OH-Ionen ließ sich die Zeitwirkung nicht erklären; da fand M. Böttcher, daß sie mit Erhöhung der Alkalimenge immer mehr nachließ und daß häufiges und kräftiges Schütteln von beschleunigender Wirkung auf die Rückverflüssigung war. Er vermutete deshalb, daß diese mit einem rein physikalischen, innerhalb des Breies sich abspielenden Vorgange in Zusammenhang stehe. Um darüber Gewißheit zu erlangen, untersuchte er während der Rückverflüssigung eines Tones, dessen elektrische Leitfähigkeit [2]). Es

[1]) M. Böttcher (Dissertation), 48.
[2]) M. Böttcher (Dissertation), 53.

ergab sich, daß diese erheblich abnahm, es verschwanden also Ionen aus der Lösung. Da diese Ionen wiederum nur von dem zugesetzten Alkali herrühren konnten, mußte die Abnahme der Leitfähigkeit in einem übersteiften Tonbrei mit einer Abnahme der Alkalikonzentration verbunden sein. M. Böttcher nahm an, daß das Alkali direkt mechanisch von den Tonteilchen aufgenommen wird, daß also ein Adsorptionsvorgang vorliegt. Er findet dann für die Uebersteifungs- und Rückverflüssigungserscheinungen folgende Deutung[1]: „Beim Anrühren mit starker Alkalilauge wird der Tonbrei steif und kann infolgedessen zunächst nicht so viel Alkali aufnehmen, als dem Adsorptionsgleichgewichte entspricht. Im Laufe der Zeit stellt sich jedoch dieses mehr und mehr ein, wobei natürlich häufiges Schütteln und Umrühren beschleunigend wirken. Dabei verschwinden aus der Lösung entsprechend viele OH-Ionen, die als undissoziiertes Alkali vom Ton adsorbiert werden, und der elektrische Widerstand des Breies muß steigen. Hat sich nun die Konzentration der OH-Ionen in der Lösung soweit vermindert, daß sie einen Wert annimmt, der für die Verflüssigung der in Frage kommenden Tonmenge günstig ist, so steht nichts im Wege, daß der anfangs steife Tonbrei verflüssigt wird. War die Alkalilauge aber so stark, daß auch nach Einstellung des Gleichgewichts noch eine zu große, für die Verflüssigung ungünstige OH-Ionenkonzentration vorhanden ist, so bleibt der betreffende Tonbrei auch dann noch steif."

Eine Bestätigung dieser Ansicht glaubte M. Böttcher in dem Verhalten der suspendierten, übersteiften Tonbreie finden zu können. Er versetzte je 2 ccm der Tonbreie mit ca. 23 ccm destilliertem Wasser und schüttelte kräftig um. Es zeigte sich dabei, daß die verflüssigten Tonbreie im Wasser suspendiert blieben im Gegensatz zu den angesteiften, welche sich aus dem Wasser rasch absetzten. Bemerkenswert war vor allem, daß die stärkste Verflüssigung mit der stärksten Suspendierung zusammenfiel und M. Böttcher folgert hieraus: „Die Wassermenge beeinträchtigt die Wirkung des Alkalis auf den Ton nicht, sondern gibt ihr nur eine andere Erscheinungsform." Für M. Böttcher bestand demnach eine Identität zwischen Suspension und Verflüssigung.

Bei der Verflüssigung durch Alkali treten also nach M. Böttcher zwei prinzipiell ganz verschiedene Vorgänge auf, die Wirkung der OH-Ionen und die Ad-

[1]) M. Böttcher (Dissertation), 55.

sorption. „Diese zeigt dabei einen völlig normalen Verlauf, also momentane Einstellung des Gleichgewichts, solange jene durch Aenderung der Konsistenz des Tonbreies dies nicht unmöglich macht. Die OH-Ionen im besonderen wirken dadurch, daß sie infolge ihrer negativen Ladung die gleichartig geladenen Tonteilchen auseinanderstoßen, während die Adsorption für die Verflüssigung resp. Rückverflüssigung nur insofern in Frage kommt, als sie eine Verminderung der in zu großer Menge ansteifend wirkenden OH-Ionen bewirkt."

Sehr interessant ist der Versuch M. Böttcher's, die im Ton enthaltene organische Substanz systematisch zu extrahieren. Der so gereinigte Ton setzte sich in reinem Wasser sehr rasch ab, auch schien seine Verflüssigungsfähigkeit gelitten zu haben und sein Aufnahmevermögen für Wasser, denn während ein Brei aus 25 g rohem Ton und 32 ccm Wasser in 5 Minuten aus der Meßröhre auslief, brauchte ein solcher von 25 g ausgewaschenem Ton und 32 ccm Wasser dazu nur 24 Sekunden [1]). Die Fettigkeit des Anfühlens war verschwunden, desgleichen der Geruch des Tones. Dieser war aber dafür in verstärktem Maße bei der extrahierten organischen Substanz zu finden. Die Suspensionen dieses Tones zeigten beim Umschütteln Schlieren, als wenn sie feine Kriställchen enthielten [2]). M. Böttcher vermutete sehr richtig, daß die organische Substanz eine Schutzwirkung auf die kolloide Natur des Tones ausüben könne.

Der Gedanke einer Schutzwirkung war nicht neu. E. Fickenday [1]) hatte im Anfang des Jahres 1907 Untersuchungen über die Schutzwirkung von Kolloiden auf Tonsuspensionen und natürliche Tonböden veröffentlicht. Er fand, daß die Aufschlämmung eines natürlichen Tonbodens zur Ausflockung viel größere Konzentrationen von Alkalien und Alkalikarbonaten bedürfe, als eine Koalinaufschlämmung. Dies Verhalten sei auf die Schutzwirkung der Humussäure zurückzuführen,

---

[1]) Ich könnte nach diesem Ergebnis allerdings nicht sagen, daß der gereinigte Ton eine Einbuße an Verflüssigungsfähigkeit erlitten hätte, es ist aber vorauszusehen, daß man bei Verflüssigungsversuchen mit Alkali zu diesem Resultat kommen wird, da beim Reinigen des Tones das Schutzkolloid entfernt wurde.

[2]) Dieselben Schlieren konnte ich beobachten, wenn ich 2 ccm eines alkalischen Tonbreies, den ich ca. 14 Tage geschüttelt hatte, in 1 Liter Wasser suspendierte.

[3]) Chem. Centr. 1, 288 (1907). Journ. f. Landwirtsch. 54, 343—350.

die bei der Behandlung des Bodens mit Alkalien und Alkalikarbonaten in Lösung gehen. Auch künstliche Humussäuren vermöchten die Ausflockung hintanzuhalten. Tannin übe die gleiche Schutzwirkung aus, für die wie bei den Humussubstanzen eine negative Ladung Vorbedingung sei. Diese Ansicht E. Fickenday's konnte ich durch folgenden Versuch bestätigen. Ich mischte 50 g Seilitzer Kaolin mit 20 ccm n/10 NaOH und 44 ccm Wasser. Der so erhaltene steife Brei wurde nach Zugabe von 0,25 Proz. Kongorot außerordentlich flüssig. Die Mischung zeigte bei Benutzung des Ausflußapparates, von dem im weiteren Verlaufe der Arbeit noch die Rede sein wird, eine Auslaufszeit von 17,0 Sekunden. Zum Vergleich sei angeführt, daß derselbe Kaolinbrei bei Zusatz von 0,1 Proz. Humussubstanz eine Auslaufszeit von 16,0 Sekunden zeigte, reines Wasser 12,2 Sekunden. Die verflüssigende Wirkung diese sauren Farbstoffes konnte ich aufheben, wenn ich einen basischen Farbstoff zusetzte, z. B. Fuchsin. Der durch Fuchsin angesteifte Kaolinbrei konnte durch erneuten Zusatz von Kongo wieder flüssig gemacht werden usw. Ich brauchte aber dazu immer größere Mengen Kongorot sowohl als auch Fuchsin.

Den Einfluß der Humussubstanz auf die Tonverflüssigung klarzustellen, diese Aufgabe stellte sich A. Spangenberg[1]). Die Ergebnisse dieser Arbeit sind m. E. für die Aufklärung der Tonverflüssigung von größter Bedeutung. Sie werden von dem Verfasser wie folgt zusammengefaßt:

Die Wirkung der Humussäure auf Kaolin stellt sich uns folgendermaßen dar:

1. In wässeriger Lösung breitet sie sich an der Oberfläche des Kaolins aus und führt, diese vergrößernd, eine Aufsprengung der Teilchen herbei. Die Teilchen vermag sie gegen fällende Kationen zu schützen, da sie, wie Kaolin, Anionen adsorbiert, also eine Aufladung der Suspensionen herbeiführt.

2. Mit Alkali zusammen bildet sie lösliches Alkalihumat, das wie Seife die Oberflächenspannung der Flüssigkeit gegen Kaolin erheblich verringert; es wird daher adsorbiert und bildet als Emulsoid eine Schutzhülle für die Teilchen. Diese selbst verhalten sich sonach wie emulgiert; aus der Kaolinsuspension wird eine Pseudoemulsion, die sich wie eine richtige Emulsion verhält, insbesondere läßt sie sich herstellen mit hoher Teilchenkonzentration und ist gegen fällende Elektrolyte weniger empfindlich als eine Suspension der gleichen festen Substanz.

[1]) Zur Erkenntnis des Tongießens (Dissertation, Darmstadt 1910).

3. Eine konzentrierte Pseudoemulsion von Tonsubstanzteilchen stellt den maßgebenden Bestandteil einer keramischen Gießmasse dar; infolge ihres hohen spezifischen Gewichts vermag sie eine gewisse Menge Gesteinstrümmer, in der Praxis Magermittel genannt, zu tragen, ohne den Charakter einer Flüssigkeit zu verlieren.

4. Die Wirkung von Alkali im Sinne der Theorie F. Foerster's fördert die Humussäure insofern, als sie zur Neutralisation Kationen der alkalischen Lösung aufbraucht. Sie erlaubt also die Anwendung höherer NaOH-Konzentrationen, ohne daß Fällung durch das Kation eintritt.

Die durch Humussäure hervorgerufene Aufteilung der Substanz und die gegenseitige Abstoßung der Einzelteilchen, welche durch die OH-Ionen verstärkt wird, bewirken gemeinsam, daß die Einzelbestandteile einer Masse erhöhte Beweglichkeit erhalten. Sie wird daher mit geringerer Flüssigkeitsmenge in den gießbaren Zustand übergeführt.

Zu 1: Brachte A. Spangenberg Kaolin zu wässrigen Humuslösungen, so konnte er feststellen, daß deren Gehalt meßbar herabgesetzt wurde. Der Kaolin nahm dabei eine dunkle Färbung an, welche durch Wasser nicht, wohl aber durch Alkali geschwächt werden konnte. Er mußte annehmen, daß der Kaolin die Humussäure auf seiner Oberfläche adsorbiere. Nach H. Freundlich[1]) werden aber nur solche Stoffe adsorbiert, welche eine Verminderung der Grenzflächenspannung zwischen Lösungsmittel und festem Stoff herbeiführen können; A. Spangenberg untersuchte deshalb, ob und wie die Humussäure die Oberflächen- oder Grenzflächenspannung des Wassers ändere. Da eine Methode der Messung der Grenzflächenspannung zwischen Kaolin und Wasser nicht aufgefunden werden konnte, maß er nach der Tropfenmethode[2]), diejenige von Oel gegen Wasser, gegen wässrige Humuslösung, gegen alkalische Humuslösung und fand, daß nur diese letztere die Grenzflächenspannung erheblich verringerte. Es würde also zunächst nur die Adsorption der Humussäure aus alkalischer Lösung eine Erklärung finden. Für die neutrale Humuslösung wurde sie schließlich auf folgendem Wege gefunden. Wird Humuslösung zu einer wässrigen Kaolinsuspension gefügt, so treten in der Flüssigkeit drei Grenzflächen auf und zwar Kaolin-Wasser, Humus-Wasser, Humus-Kaolin. Da ein Stoff gegen ein Lösungs- resp. Dispersionsmittel eine um so geringere Oberflächenspannung

[1]) H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 52—145.

[2]) J. Donnan, Zeitschr. f. physik. Chem. **31**, 42ff. (1899).

zeigt, je leichter löslich oder zerteilbar er ist, so läßt sich voraussehen, daß an der Grenzoberfläche Kaolin-Wasser eine relativ hohe Spannung herrscht, an der Grenzfläche Humus-Wasser wird sie entsprechend der viel leichteren Verteilbarkeit der Humussubstanz geringer sein. Von der Grenzflächenspannung Kaolin-Humus endlich darf man annehmen, daß sie geringer ist als die von Kaolin-Wasser, da die Humussubstanz das Wasser von der Kaolinoberfläche verdrängt. Nach H. Freundlich[1]) benetzt ja von zwei Flüssigkeiten diejenige eine Oberfläche leichter, die gegen sie die geringere Spannung hat. Betrachtet man die Adsorption der Humussubstanz als einen Benetzungsvorgang, so hat man ein Analogon zu dem System, das sich ergibt, wenn man einen Tropfen Aether oder Oel auf eine Wasseroberfläche bringt. Bei diesem Vorgange verschwindet die Oberfläche Luft-Wasser in die beiden neuen $\frac{\text{Aether oder Oel}}{\text{Luft}}$ und $\frac{\text{Aether oder Oel.}}{\text{Wasser}}$ Für die so neugeschaffenen Grenzflächenspannungen gilt

$$\sigma\frac{\text{Wasser}}{\text{Luft}} > \sigma\frac{\text{Aether oder Oel}}{\text{Luft}} + \sigma\frac{\text{Aether oder Oel}}{\text{Wasser}}.$$

Die durch den Spannungsabfall freiwerdende Energie führt weiterhin zur Entwicklung größerer Oberflächen. Für den uns interessierenden Fall haben wir

$$\sigma\frac{\text{Wasser}}{\text{Kaolin}} > \sigma\frac{\text{Humussubstanz}}{\text{Wasser}} + \sigma\frac{\text{Humussubstanz}}{\text{Kaolin}},$$

denn die neuen Oberflächen bilden sich freiwillig. Will sich die freiwerdende Energie in Oberflächenvergrößerung äußern, so müßte der Kaolin eine Aufsprengung erfahren. Durch ultramikroskopische Messungen konnte diese Folgerung bestätigt werden, ebenso durch Filtrierversuche. Diese Wirkung der Humussubstanz steigerte sich mit wachsendem Humusgehalt und bei Gegenwart von Alkali.

Hiernach ist also der Einfluß der Humussubstanz auf die Tonverflüssigung festgestellt und bezüglich der Wirkungsweise des Alkalis resp. der OH-Ionen eine Meinung ausgesprochen, welche sich vor der M. Böttcher's durch die größere Einfachheit auszeichnet und weiterhin dadurch, daß sie der herrschenden Ansicht über die Wechselwirkung zwischen Kolloid und Elektrolyt mehr entspricht.

M. Böttcher nahm ja an, daß bei der Verflüssigung zwei prinzipiell verschiedene Vorgänge auftreten, die Wirkung der OH-Ionen und die Adsorption. Die OH-

[1]) H. Freundlich, l. c. 174.

Ionen, die sich in Lösung befinden, sollten die Tonteilchen in Suspension erhalten. A. Spangenberg nimmt im Gegensatz dazu an, daß die OH-Ionen adsorbiert werden und daß die so aufgeladenen Tonteilchen sich abstoßen. Die Annahme A. Spangenberg's, daß die Tonteilchen OH-Ionen adsorbieren, hat entschieden mehr für sich, als die M. Böttcher's, daß der Ton die OH-Ionen als undissoziiertes Alkali auf seiner Oberfläche binde. Es lehrt dies eine einfache Ueberlegung: der Ton lädt sich in Berührung mit Wasser negativ, während dieses selbst positiv geladen erscheint. Dies kann nur dadurch zustande kommen, daß der Ton OH-Ionen des dissoziierten Wassers adsorbiert. Sehr merkwürdig wäre es doch nun, wenn bei der OH-Ionenkonzentration des Wassers bereits eine Sättigung des Tons durch OH-Ionen erreicht wäre, daß er also nicht fähig wäre, aus einer Lösung, die ihm die OH-Ionen in größerer Konzentration darbietet als Wasser, noch weitere OH-Ionen aus seiner Oberfläche niederzuschlagen.

Exakte Messungen über die Verteilung des NaOH einer alkalischen Lösung, wenn in ihr Ton suspendiert wird, lagen noch nicht vor. Herr Professor Dr. A. Lottermoser veranlaßte mich, diese Lücke auszufüllen und zugleich zu versuchen, die Erscheinung der ersten Verflüssigung und der Rückverflüssigung aufzuklären.

Nach einem Versuche M. Böttcher's war anzunehmen, daß der Ton das Alkali rein mechanisch auf seiner Oberfläche niederschlage, daß also eine Adsorption des Alkalis stattfinde. Für Erscheinungen dieser Art gilt das Gesetz:

$$\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}},$$

wobei bedeutet x die Menge des adsorbierten Stoffes in Millimolen; m die Menge des adsorbierenden Stoffes in g; c die nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts in der Lösung herrschende Konzentration des nicht adsorbierten Anteils in Millimolen/ccm; β und $\frac{1}{p}$ sind Konstanten. Logarithmiert man diese Adsorptionsgleichung, so findet man:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg \beta + \frac{1}{p} \cdot \lg c.$$

Dieser Ausdruck stellt die Gleichung einer geraden Linie dar und es muß also die Eintragung der Logarithmen der $\frac{x}{m}$ und c-Werte als Ordinaten und Abszissen in ein Koordinatensystem nach Verbindung

der entsprechenden Punkte eine Gerade ergeben. Die Konstante $\frac{1}{p}$ ist dann die Tangente des Winkels, den die Gerade mit der Abszissenachse bildet und $\lg \beta$ das Stück, welches die Gerade vom Koordinatenanfangspunkt an gerechnet aus der Ordinatenachse herausschneidet.

Experimenteller Teil.

Das gewöhnliche Verfahren festzustellen, ob ein Adsorptionsgleichgewicht vorliegt, ist das von H. Freundlich angegebene: man bestimmt durch Titration, wieviele Millimole eines Elektrolyten in einem gegebenen Volumen Lösung vorhanden sind, suspendiert in ihr den als Adsorptionsmittel dienenden Stoff, der mit dem Elektrolyten nicht chemisch reagieren darf, wartet bis zur Einstellung des Gleichgewichts, läßt absitzen, hebert die überstehende klare Lösung ab und findet so c, die nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts in der Lösung herrschende Konzentration des nicht adsorbierten Anteils des Elektrolyten in Millimolen/ccm, und damit, wieviel Millimole Elektrolyt sich nach der Adsorption in der gesamten Lösung befinden. Durch Subtraktion dieser Menge Elektrolyt von der zu Anfang in dem gleichen Volumen ermittelten findet man, wieviel der adsorbierende Stoff auf seiner Oberfläche niedergeschlagen hat = x der Adsorptionsformel.

Dieses Verfahren war bei der Untersuchung des Systems Ton-Alkali-Wasser nicht ohne weiteres anwendbar, denn es erfolgt die freiwillige Trennung der Phasen selbst nach langer Zeit nur sehr unvollkommen und ich sah mich deshalb veranlaßt, den Ton aus seiner Suspension durch Zentrifugieren zur Abscheidung zu bringen. Die erforderliche Zentrifuge wurde mir vom Hygienischen Institut der Königl. Sächs. Technischen Hochschule in überaus freundlicher Weise zur Verfügung gestellt. Es sei mir gestattet, für diese Güte, welche die Durchführung der vorliegenden Arbeit überhaupt erst ermöglichte, den Herren Geh. Rat Prof. Dr. F. Renk und Prof. Dr. L. Lange meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Die Tourenzahl der Zentrifuge war nicht derartig hoch, daß ich eine Konzentrationsverschiebung infolge des Zentrifugierens hätte befürchten müssen.

Die Untersuchungen waren ferner dadurch erschwert, daß der Ton keine einheitliche Substanz darstellt. Der Ton ist nach H. Stremme[1])

[1]) Zur Klassifikation der Tone. Chem. Centr. 3, 159 (1911). Chem.-Ztg. 35, 529—531 (1911).

ein auf sekundärer Lagerstätte befindlicher Lehmboden (Lehmboden = durch die Einwirkung der Atmosphärilien zersetztes Gestein im Gegensatz zu den lediglich auf mechanischem Wege entstandenen Staubmoränen, Wüstentrümmerböden) oder ein auf sekundärer Lagerstätte befindliches kaolinisiertes Gestein (ist durch kohlensäurehaltiges Wasser, eventl. auch durch Moorwässer zersetztes Gestein). Jedoch nur dann sind diese sekundäre gelagerten Gesteine als Tone zu bezeichnen, wenn sie zu einem wesentlichen Teile aus den Tonmineralien bestehen; als solche sind die Feldspatreste und die Allophanoide zu bezeichnen. Erstere sind kristallinisch und enthalten Tonerde und Kieselsäure in chemischer Bindung, das molekulare Verhältnis beider kann zwischen dem der Feldspate und dem des Kaolins schwanken, steht zumeist aber dem des letzteren nahe. Die Allophanoide sind kolloid und enthalten Tonerde und Kieselsäure als Gelgemenge, das Verhältnis beider schwankt zwischen reiner Tonerde und reiner Kieselsäure; beide können auch durch ähnliche Erden ersetzt sein.

Der von mir verwandte Ton zeigte bei der mikroskopischen Betrachtung neben feinsten Teilchen, welche die Brown'sche Bewegung erkennen ließen, größere Aggregate, in deren Inneren sich sehr oft Kristallsplitter befanden. Diese Kristallsplitter wurden während der Einstellung des Gleichgewichts zum Teil von der umhüllenden Tonsubstanz befreit, so daß also eine Vergrößerung der adsorbierenden Oberfläche eintrat. Dieses Moment bedingt eine verhältnismäßig lange Zeitdauer bis zur Einstellung des endgültigen Gleichgewichts, welche ich zweckmäßig durch andauerndes Schütteln der einzelnen Ansätze Ton — Alkali — Wasser abkürzte.

Eine weitere Schwierigkeit lag darin, daß der zu meinen Untersuchungen dienende Ton Humussubstanz enthielt. Diese Schwierigkeit konnte ich nicht umgehen, da es sich doch um die Aufklärung der Verflüssigungsvorgänge handelte, und nur humussubstanzhaltige Tone diese zeigen. Die Humussubstanz greift wesentlich in das System Ton-Alkali-Wasser ein; sie bindet allmählich Alkali zu Alkalihumat, welches seinerseits vom Ton adsorbiert wird. Es sind demnach folgende Gleichgewichte zu erwarten:

1. Humussubstanz + Alkali $\rightleftarrows$ Alkalihumat + H_2O.

Das Alkalihumat wird als Verbindung einer starken Base mit einer schwachen Säure sehr stark hydrolytisch gespalten sein. Es läßt sich aber voraussehen, daß diese hydrolytische Spaltung durch überschüssiges Alkali zurückgedrängt werden wird.

Weiterhin kann es zur Ausbildung folgender Systeme kommen:

2. Ton — Humussubstanz — Wasser.
3. Ton — Alkali — Wasser.
4. Ton — Alkalihumat — Wasser.

Es ist von vornherein anzunehmen, daß sich zum mindesten die Systeme 3 und 4 überschneiden werden. Bringe ich zu dem von vornherein bestehenden System Ton — Humussubstanz — Wasser zunächst einmal geringe Mengen Alkali, so werden mir OH-Ionen verschwinden, erstens infolge Neutralisation der Humussubstanz durch das Alkali, zweitens infolge Adsorption der OH-Ionen durch den Ton. Titriere ich die Konzentration der restierenden OH-Ionen und setze ich den so gefundenen $c_{(OH)}$-Wert in die Adsorptionsgleichung $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$ ein, so muß sich zweifellos ein zu hohes $\frac{x}{m}$ finden. Erhöhe ich die zugesezte Menge Alkali, so bekomme ich dadurch eine Steigerung der Alkalihumatmenge. Da diese nun selbt wieder im Adsorptionsgleichgewicht mit dem Tone steht, werde ich auch eine erhöhte Konzentration von nicht adsorbiertem Alkalihumat erhalten. Dieses freibleibende Alkalihumat verbraucht mir bei der Titration der nicht adsorbierten OH-Ionen Säure. Ich finde ein höheres $c_{(OH)}$ als in Wirklichkeit vorhanden ist und dementsprechend ein zu kleines $\frac{x}{m}$. Rechnerisch läßt sich der Enfluß des Humats nicht beseitigen, da über das Bindungsverhältnis Alkali — Humussubstanz nichts bekannt ist und zudem unsere Kenntnisse von der Adsorption aus Gemischen (in unserem Falle Alkali — Alkalihumat) noch sehr unvollkommen sind.

Ausgangsmaterialien.

1. Der verwendete Ton bildete den Restbestand des Materials, das M. Böttcher zur Ausführung seiner Arbeit zur Verfügung gestellt worden war. Dieser Ton war lufttrocken, von schwach gelbbräunlicher Farbe, fühlte sich fettig an und enthielt als Verunreinigung sehr geringe Mengen verkohlten Holzes. Wie M. Böttcher, so siebte auch ich diesen Ton durch ein Sieb von 300 Maschen/qcm. Der Ton stammte aus den Tonlagern am Kummersberg bei Zittau und ist geologisch wohl zu den Braunkohlentonen des schlesischen Beckens zu rechnen. Ich analysierte den Ton und fand:

I

Glühverlust .	12,58 Proz.	
SiO_2	50,21 „	
Al_2O_3, Fe_2O_3 .	34,44 „	
CaO	0,43 „	
MgO . . .	0,14 „	
	97,91 Proz.	
	+ 1,73 „	K_2O des Feldspats.
	99,64 Proz.	

II

Die rationelle Analyse ergab:

Glühverlust .	12,58 Proz.	
Feldspat . . .	10,20 „	
Tonsubstanz .	70,55 „	(Differenz von 100).
Quarz . . .	6,67 „	
	100,00 Proz.	

Eisen war nur in Spuren vorhanden. Im Mikroskop betrachtet zeigte der Ton amorphen Charakter; mit Hilfe des porlarisierten Lichtes ließ sich jedoch erkennen, daß in den einzelnen Tonteilchen Kristalle eingeschlossen waren. Schlämmte ich den Ton mit Wasser auf und ließ ich absitzen, so zeigte der abgesetzte Ton keine merkliche Schichtenbildung.

2. Die benötigte kohlensäurefreie Natronlauge stellte ich mir her, indem ich in einen mit Wasser beschickten Exsikkator ein Nickeldrahtnetz hängte, das ich mit peinlich gereinigten Stückchen metallischen Natriums füllte. Die gebildete konzentrierte Natronlauge tropfte in einen untergestellten Tiegel aus Meißner Porzellan ab.

3. Zur Herstellung der Kalkhydratlösungen schüttelte ich kohlensäurefreies Wasser mit chemisch reinem gebranntem Kalk, ließ absitzen und heberte ab. Selbstverständlich ist, daß ich zur Verdünnung der konzentrierten Lauge nur kohlensäurefreies destilliertes Wasser verwandte und daß ich bei der Aufbewahrung der so verdünnten Lösungen und bei der Füllung der Büretten den Zutritt kohlensäurehaltiger Luft ausschloß.

4. Als Indikator bei der Titration der verwendeten Alkalilösungen, deren Konzentration zwischen $^1/_{1000}$ n bis $^1/_{20}$ n schwankte, diente mir das Jodeosin[1]). Ich löste 0,5 g Jodeosin in einer Stöpselflasche in

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **55**, 235 (1907). Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **24** [I], 1482 (1891).

13 ccm n/10 NaOH und versetzte die Lösung nach Hinzufügung von 120 ccm Wasser mit 15 ccm n/10 H_2SO_4, wodurch der Farbstoff wieder zur Ausscheidung gelangte. Die gelbrote Mischung schüttelte ich hierauf mit einem Liter wasserhaltigem Aether kräftig durch, bis sich der Farbstoff gelöst hatte. Die ätherische Schicht wusch ich dreimal mit je 30 ccm Wasser, füllte in eine Flasche aus braunem Glase ab und bewahrte diese im Dunkeln auf. Von dieser konzentrierten Jodeosinlösung verdünnte ich 5 ccm mit Aether auf ca. 200 ccm und verwendete von diesem verdünnten Reagenz bei der Titration von 10 ccm Natronlauge im Durchschnitt ca. 5 ccm. Die Wirkung des Indikators beruht darauf, daß das Jodeosinnatrium in Aether sich nicht löst, in Wasser dagegen mit intensiv roter Farbe. Durch Zugabe von Salzsäure wird das Jodeosin wieder freigemacht und löst sich in dem Aether unter schwacher Gelbfärbung. Der Umschlag von rot in farblos ist außerordentlich scharf.

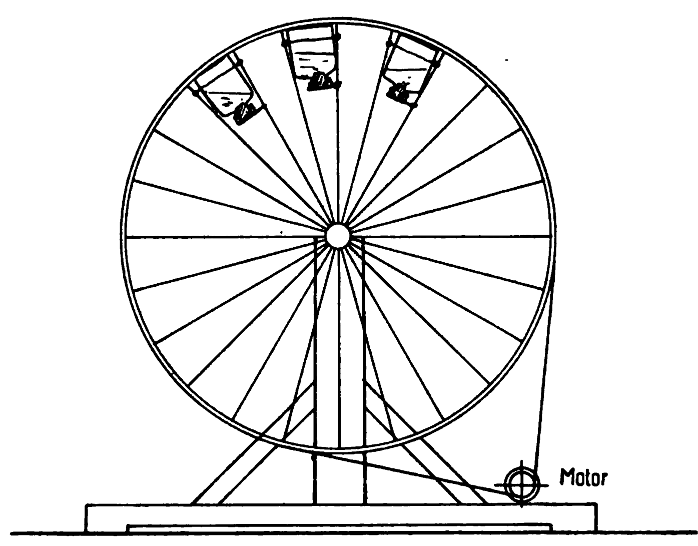
5. Die späterhin angewandte Humussubstanz stellte ich nach A. Spangenberg[1]) wie folgt her. ca. 500 g Kasseler Braun schüttelte ich mit n/2 Natronlauge, ließ in hohen Zylindern absitzen, bis nach 14 Tagen eine Probe vollkommen klar blieb und saugte dann den oberen Teil der Flüssigkeit mit einem Heber ab. Die gewonnene alkalische Lösung neutralisierte ich unter stetem Umrühren mit Salzsäure und unterwarf sie alsdann in einem Pergamentschlauch so lange der Dialyse gegen fließendes Wasser, bis eine Probe nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und Versetzen mit Silbernitrat keine Reaktion auf (Cl^-) mehr gab. Als ich den Pergamentschlauch öffnete, strömte mir ein angenehmer Geruch nach feuchtem Waldboden entgegen, hervorgerufen wahrscheinlich durch oxydierte Humussubstanz. Diese selbst war infolge Elektrolytmangels zum Teil ausgeflockt. Die dialysierte Lösung war verdünnt rotbraun und im durchfallenden Licht vollkommen klar, in ausfallendem Licht erschien sie trüb. Der Trockenrückstand betrug 3,0 Proz.

6. Die Stöpselflaschen, in denen ich die verschiedenen Adsorptionsversuche vornahm, waren von der Firma Greiner & Friedrichs, Stützerbach i. Th. geliefert und bestanden aus alkalibeständigem Glase. Ehe ich sie in Gebrauch nahm, reinigte ich sie mit in Wasser verteiltem Filterpapier, dämpfte sie und schüttelte sie mit destilliertem Wasser so lange, bis nur noch zu vernachlässigende Mengen Alkali an dieses abgegeben wurden. Des weiteren prüfte ich die Flaschen

[1]) A. Spangenberg (Dissertation 1910), 13.

dadurch, daß ich bei den Adsorptionsversuchen je eine Flasche mit den zur Anwendung gebrachten Alkalilösungen schüttelte und die Veränderung des Titers maß. Es mag hier gesagt sein, daß sich die Flaschen aufs beste bewährten.

7. Um eine ganz gleichmäßige Behandlung der einzelnen Ton — Alkali — Ansätze zu erzielen, spannte ich die damit beschickten Flaschen in eine Schüttelmaschine -- das Rad eines Fahrrads. Der Antrieb erfolgte mittels Elektromotors und einer Treibschnur, die über das Laufrad des Motors und über die Felge des Rads ging. Bei einer Belastung mit 32 Flaschen lief die Maschine mit 72 Volt bei 100 Ω Vorschaltwiderstand und 0,2 bis 0,3 Amp. Beistehende Skizze mag die Versuchsanordnung erläutern.



Versuchsreihe 1. System NaOH—Ton in Suspension.

Zweck: Es ist zu ermitteln, ob sich zwischen NaOH und Ton in Suspension ein Adsorptionsgleichgewicht einstellt.

Ergebnis: Es wird sehr wahrscheinlich, daß ein Adsorptionsgleichgewicht vorliegt.

Am einfachsten wäre es gewesen, sich streng an die Verhältnisse zu halten, welche M. Böttcher als für die Verflüssigung des fraglichen Tones günstig herausgefunden hatte, d. h. zu 25 g Ton 32 ccm Flüssigkeit mit der wechselnden Menge Aetznatron zu geben. Ich führe hier eine Versuchsreihe M. Böttcher's an, auf die ich im wesentlichen eingegangen bin [1]).

[1]) M. Böttcher, l. c., 17, Tabelle 4.

Vers.-Reihe	Ton g	H_2O ccm	NaOH-lsg. ccm	NaOH g	Z_1	Z_2 nach 24 Std.
1	25	32	—	—	5′	steif
2	25	31	1 n/10	0,004	12″	80″
3	25	29	3	0,012	10″	20″
4	25	26	6	0,024	9″	14″
5	25	22	10	0,04	10″	14″
6	25	16	16	0,064	12″	14″
7	25	10	22	0,088	14″	14″
8	25	—	32	0,128	35″	18″
9	25	28	4 n	0,16	steif	18″
10	25	26	6	0,24	"	25″
11	25	24	8	0,32	"	30″
12	25	22	10	0,40	"	30″
13	25	20	12	0,48	"	steif

Die Untersuchung dieser konzentrierten Breie war mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft.

1. Es stellte sich die Unmöglichkeit heraus, eine größere Menge dieser Breie in der zur Verfügung stehenden Zentrifuge zu zentrifugieren, ohne dieser zu schaden. Es ist ja zu bedenken, daß beim Zentrifugieren der Ton sich absetzt, und zwar bei den verschiedenen Breien nicht gleich schnell, so daß ein ungleichmäßiges Verschieben des Schwerpunktes und damit eine ungleichmäßige Belastung der Zentrifugenachse eintritt.

2. Es ergab sich, daß die Breie 3—5 selbst nach einstündigem Zentrifugieren noch keine titrierbaren Zentrifugate lieferten. Der Ton blieb zum Teil immer noch suspendiert.

3. Aus den Mischungen von 25 g Ton und 32 ccm Flüssigkeit konnten nur 10—15 ccm für die Titration gewonnen werden.

Als ich diese Versuche machte, hatte ich noch nicht den überzeugenden experimentellen Nachweis geführt, daß die Behauptung M. Böttcher's, bei der Einwirkung von Alkali auf Ton käme es nur auf deren gegenseitiges Mengenverhältnis an und nicht auf die Konzentration des Alkalis, einen Trugschluß darstellte. Ich sah mich infolgedessen veranlaßt, die oben gekennzeichneten Schwierigkeiten dadurch zu beseitigen, daß ich die Breie durch Zufügen einer größeren Quantität Wasser dünner machte. Einige Vorversuche ergaben, daß eine Suspension von 10 g Ton und 100 ccm Flüssigkeit den Anforderungen entsprach, die ich stellen konnte. Bei diesem Verhältnis

Tabelle 1a

Versuchs-Reihe	Diese Einzelansätze entsprechen den Böttcher'schen Ansätzen	Die Ausflußzeiten der Böttcher'schen Breie waren nach		100 ccm der von mir angew. alkal. Lösung wurden neutralisiert von	Diese 100 ccm brauchen zu ihrer Neutralisation							
		2'	24 Std.	ccm	sofort nach dem Zusammengeben mit Ton ccm	nach 5 Std.	1 Tag	3 Tg.	5 Tg.	7 Tg.	10 Tg.	14 Tg.
1	3	10"	20"	1,27 n/10 H Cl	0,21 n/10	0,20	0,23	0,26	0,24	—	0,24	0,23
2	4	9"	14"	2,46	0,50	0,47	0,46	0,46	0,47	—	0,49	0,44
3	6	12"	14"	6,45	2,44	2,37	2,26	2,27	2,27	—	2,23	2,25
4	8	35"	18"	13,10	7,51	—	7,39	7,30	7,22	7,00	—	6,92
5	9	steif	18"	16,39	10,22	—	10,02	10,00	9,97	—	9,70	9,63
6	10	„	25"	24,61	17,86	17,75	17,42	—	17,14	17,00	16,95	16,92
7	11	„	30"	3,20 n H Cl	2,50 n H Cl	2,52	2,44	—	2,44	2,44	2,39	2,40
8	13	—	steif	4,83	4,02	4,10	4,01	—	4,00	3,98	—	4,00
9	—	—	—	6,41	5,60	5,60	5,57	—	5,56	5,55	5,53	5,56
10	—	—	—	7,92	—	—	—	—	—	—	—	6,97
11	—	—	—	9,94	—	—	—	—	—	—	—	8,95
12	—	—	—	13,80	—	—	—	—	—	—	—	12,72

fand bei geringer Alkalikonzentration allmähliches Absitzen statt, bei steigender Konzentration nacheinander

1. langandauernde Suspendierung,
2. Ausfällung. die allmählich in Suspendierung überging und schließlich
3. bleibende Ausfällung.

Weitere quantitativ durchgeführte Vorversuche gaben mir darüber Aufschluß, welche Zeit das Gleichgewicht Ton—NaOH zu seiner Einstellung benötigte. Hiernach schritt ich zum eigentlichen Versuch, der mir nicht nur die endgültig eingestellten Gleichgewichte, sondern auch den zeitlichen Gang ihrer Einstellung geben sollte. Ich versetzte je 10 g mit je 100 ccm Alkalilösung gleicher Konzentration in acht Ansätzen, zentrifugierte diese acht Ansätze nach verschiedenen Zeiten und bestimmte die Konzentration der Zentrifugate. (Siehe beistehende Tabelle 1a.)

Die Resultate zeigen: 1. daß die Gleichgewichte mit großer Genauigkeit reproduzierbar sind und 2. daß sie sich bei geringen Alkalikonzentrationen (bis 3) verhältnismäßig rasch einstellen. Auf diesen Punkt 2 und auf die folgenden Beobachtungen möchte ich schon an dieser Stelle besonders hinweisen, da sich meine Erklärung der Alkaliwirkung auf den Ton sehr wesentlich auf diese Erscheinung stützt. Die Zentrifugate von 1, 2, 3, deren logarithmierte $\frac{x}{m}$ und c-Werte noch keine gerade, sondern eine gekrümmt aufsteigende Kurve ergeben, waren kaum gelblich gefärbt. Mit steigender Konzentration machte sich die Gelbfärbung durch Alkalihumat immer mehr bemerkbar. Am schwierigsten ließen sich die Konzentrationen 4, 5 zentrifugieren. Sie bildeten die am längsten andauernden Suspensionen. Es ist dies umso bemerkenswerter, als nach M. Böttcher zu erwarten war, daß der Ansatz 2 die beständigste Suspension lieferte. Ich konnte noch eine andere Beobachtung machen, welche für den Verteilungsgrad der Tonteilchen bei verschiedener Alkalikonzentration sehr charakteristisch ist: die auszentrifugierten Tonschlämme zeigten sich in ihrer obersten Schicht blauviolett gefärbt und zwar so, daß das Maximum der Färbung bei 4 und 5 lag, 1 und 12 erschienen rein gelb. Zentrifugierte ich eine wässrige Tontrübe, bestehend aus 10 g Ton und 100 ccm Wasser, so kam es nicht zur Ausbildung einer blauen Deckschicht. Diese Blaufärbung stellte ein rein optisches Phänomen dar, bedingt durch die außerordentlich feine Verteilung des Tones. Bezeichnenderweise fällt

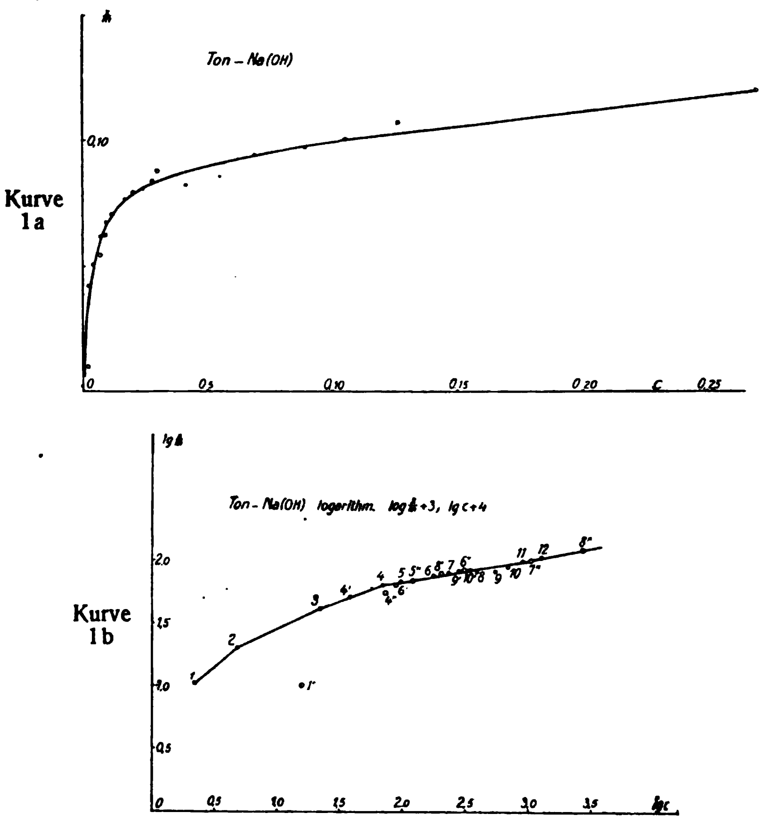
Tabelle 1b

Versuchs-Reihe	100 ccm alkalische Lösung enthalten in Millim./ccm OH^- vor der Adsorption	nach der Adsorption	Konzentration des Zentrifug. in Millimolen ccm	Adsorbierte Menge OH in Millimolen insgesamt	g Ton	lg c	lg $\frac{x}{m}$
1	0,127	0,022	0,00022	0,105	0,0105	0,342 — 4	0,0212 — 2
2	0,246	0,047	0,00047	0,199	0,0199	0,672 — 4	0,299 — 2
3	0,645	0,225	0,00225	0,420	0,0420	0,352 — 3	0,613 — 2
4	1,310	0,692	0,00692	0,618	0,0618	0,840 — 3	0,791 — 2
5	1,639	0,963	0,00963	0,676	0,0676	0,946 — 3	0,830 — 2
6	2,461	1,692	0,01692	0,769	0,0769	0,228 — 2	0,886 — 2
7	3,184	2,38	0,0238	0,804	0,0804	0,377 — 2	0,905 — 2
8	4,791	3,968	0,0397	0,823	0,0823	0,599 — 2	0,915 — 2
9	6,359	5,506	0,0551	0,853	0,0853	0,741 — 2	0,931 — 2
10	7,86	6,92	0,0692	0,94	0,094	0,840 — 2	0,973 — 2
11	9,86	8,89	0,0889	0,97	0,097	0,949 — 2	0,987 — 2
12	13,69	12,62	0,1262	1,07	0,107	0,101 — 1	0,029 — 1

das Maximum der Färbung mit dem der Suspension zusammen. Die Ansätze 6 und 7, die sich anfangs glatt absetzten, waren durch das 14tägige Schütteln in Suspension gegangen. 8, 9, 10, 11, 12 setzten sich aber auch dann noch ab.

Die Endwerte in Tabelle 1a benutzte ich, um zu prüfen, ob die Adsorptionsisotherme beim Gleichgewicht Ton — Alkali Gültigkeit hat. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 1b eingetragen. (Siehe beistehende Tabelle 1b.)

Die Kurven, die sich aus den Werten $\frac{x}{m}$ und c, sowie deren Logarithmen konstruieren lassen, sind die beistehenden; Kurven 1a und 1b.



Betrachtet man die Kurven, wie sie sich aus den Punkten 1 bis 9 ergeben (10, 11, 12 bestimmte ich auch tatsächlich erst drei Monate später), so kann man nicht sagen, daß sie reine Adsorptionsisothermen darstellten. Es ergibt sich, daß die $\frac{1}{p}$ Werte einen kontinuierlichen

Gang aufweisen von 0,842—0,047, um dann wieder schwach anzusteigen. Berücksichtigt man die Punkte 10, 11, 12, so genügten zwar die Kurven den gestellten Anforderungen besser, infolge der hier und schon auf S. 281/82 gekennzeichneten Unregelmäßigkeiten (Einfluß der Humussubstanz) glaubte ich aber, von einer Berechnung des $\frac{1}{p}$ und des β absehen zu müssen. Weitere Aufklärung brachten erst die Versuchsreihen 3, 4 und 5.

Versuchsreihe 2.

Zweck: Es ist festzustellen, welche Gleichgewichtskonzentrationen sich ergeben bei nachträglicher Verdünnung der Systeme NaOH-Ton in Suspension nach Versuchsreihe 1.

Ergebnis: Die erhaltenen Werte fügen sich gut in die Kurven 1a und 1b ein (S. 290), welche Versuchsreihe 1 ergab, und es erscheint demnach wahrscheinlicher, daß tatsächlich eine Adsorption vorliegt.

Ich ließ die Gleichgewichte gemäß den Ansätzen 4, 6, 7, 9, 10 sich von neuem einstellen, fügte dann zu jedem dieser Ansätze 100 ccm Wasser und wartete, bis die Gleichgewichte wieder erreicht waren. Es ergibt sich bei der Zusammenstellung der gefundenen Werte folgende Tabelle: (siehe beistehende Tabelle 2).

Versuchsreihe 3. System NaOH-Ton in Breien.

Zweck: Es ist zu ermitteln, ob die Gleichgewichtskonzentrationen von Systemen NaOH-Ton in Breien eine Bestätigung der Annahme bilden, daß sich bei der Einwirkung von Alkali auf Ton ein Adsorptionsgleichgewicht einstellt.

Ergebnis: Die sich ergebenden Werte vervollständigen die aus den Versuchsreihen 1 und 2 resultierenden Kurven in erfreulicher Weise, und es läßt sich nun wohl sagen, daß bei der Einwirkung von Alkali auf Ton in den verschiedenen Verhältnissen sich ein Adsorptionsgleichgewicht einstellt.

Bei diesem Versuch hielt ich mich streng an die von M. Böttcher angegebenen Verhältnisse, d. h. ich stellte die Breie nach der Tabelle auf Seite 286 dieser Arbeit her, schüttelte 14 Tage lang, zentrifugierte und titrierte. Um genügend Flüssigkeit zum Titrieren zu erhalten, vermischte ich nicht 25 g Ton mit 32 ccm Alkalilösung, sondern nahm die doppelten Mengen. Die erhaltenen Werte finden sich in beistehender Tabelle 3.

Tabelle 2

Versuchs-Reihe	200 ccm alkalische Lösung enthalten in Millim./ccm OH^- vor der Adsorption	nach der Adsorption	Konzentration des Zentrifug. in Millim. OH^- ccm	Adsorbierte Menge OH^- in Millimolen insgesamt	g Ton	lg c	lg $\frac{x}{m}$
4′	1,268	0,760	0,0038	0,508	0,0508	0,580 — 3	0,706 — 2
6′	2,405	1,785	0,0089	0,620	0,0620	0,950 — 3	0,793 — 2
8′	4,790	4,000	0,0200	0,790	0,0790	0,301 — 2	0,898 — 2
9′	6,300	5,460	0,0273	0,840	0,0840	0,437 — 2	0,925 — 2
10′	7,860	7,000	0,0350	0,860	0,0860	0,544 — 2	0,935 — 2

Tabelle 3

Vers.-Reihe	Entspricht dem Böttcherschen Versuche	10 ccm der angewandten Alkalilösung werden neutralisiert ccm vor der Adsorption	nach der Adsorption	Konzentration des Zentrifug. in Millim. OH^- ccm	Adsorbierte Menge OH^- in Millimolen insgesamt	g Ton	lg c	lg $\frac{x}{m}$
1″	3	9,40 n/100 HCl	1,61 n/100 HCl	0,00158	0,490	0,00980	0,199 — 3	0,991 — 3
2″	4	19,20 „	ließen sich nicht zentrif.	—	—	—	—	—
3″	5	3,10 n/10 HCl		—	—	—	—	—
4″	6	5,06 „	0,75 n/10 HCl	0,00732	2,72	0,0545	0,864 — 3	0,737 — 2
5″	7	6,80 „	1,22 „	0,0121	3,53	0,0706	0,082 — 2	0,849 — 2
6″	8	9,99 „	3,05 „	0,03007	4,39	0,0878	0,479 — 2	0,944 — 2
7″	10	18,60 „	10,70 „	0,1048	5,00	0,1000	0,021 — 1	0,000 — 1
8″	13	3,65 n HCl	2,71 n HCl	0,271	6,02	0,1204	0,433 — 1	0,079

Die aus den Ergebnissen der Versuchsreihen 1, 2 und 3 kombinierte logarithmische Kurve zeigt einen steilen Abfall nach den niederen Alkalikonzentrationen hin. Nach der Ueberlegung auf S. 281/82 dieser Arbeit ist er als eine Folgeerscheinung der allmählich vollständiger werdenden Neutralisation der Humussubstanz anzusehen; die folgenden Versuche werden die Richtigkeit der Ueberlegung beweisen.

Um zunächst die Mitwirkung der Humussubstanz auszuschließen, untersuchte ich das Verhalten von NaOH gegen möglichst reinen Kaolin und zweitens gegen Kaolin, dem ich eine bestimmte Menge Humussubstanz zugefügt hatte. Der verwendete Kaolin, geschlämmte Seilitzer Erde, war mir in dankenswerter Weise von der Königl. Porzellanmanufaktur Meißen zur Verfügung gestellt worden. Diese Seilitzer Erde, ein aus Porphyrtuff entstandener Kaolin, enthält noch Spuren von organischer Substanz. Diese ganz zu entfernen, ist kaum anders als durch den Brennprozeß möglich. Dabei würde aber das chemisch gebundene Wasser der Tonsubstanz zum Teil wenigstens mit ausgetrieben werden und somit eine unerwünschte Aenderung in der Zusammensetzung des Kaolins stattfinden.

Durch Vorversuche stellte ich zunächst fest, daß die Seilitzer Erde den Ansprüchen, die ich an sie stellen mußte, gerecht wurde, d. h., daß sie Humussubstanz aus deren Suspension auf sich niederzuschlagen vermochte. Weitere Versuche klärten mich darüber auf, wie groß ich den Humussubstanzzusatz bemessen mußte, um unter Einhaltnng der von M. Böttcher gegebenen Verhältnisse Ton—Alkali bei höheren Alkalikonzentrationen noch titrierfähige Zentrifugate zu erhalten. Ich fand es für günstig, dem Kaolin ca. 0,1 Proz. zuzusetzen.

Versuchsreihe 4. System NaOH-Seilitzer Erde.

Zweck: Es ist festzustellen, ob die Systeme NaOH-Seilitzer Erde Adsorptionsgleichgewichte darstellen.

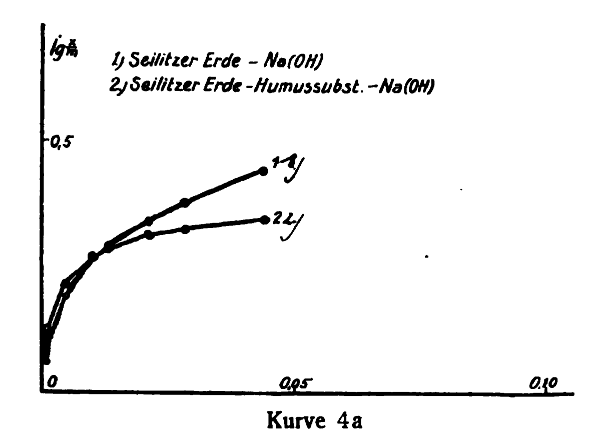
Ergebnis: Die Systeme NaOH-Seilitzer Erde stellen Adsorptionsgleichgewichte dar.

Dieser Versuch gleicht dem Versuch 1, nur daß ich nicht Ton, sondern die Seilitzer Erde anwandte, auch begnügte ich mich damit, die Einstellung des Gleichgewichts nach 8, 14 und 20 Tagen zu messen, wofür jedesmal wieder besondere Ansätze dienten. Es ergab sich, daß eine ziemlich rasche Einstellung eines Adsorptionsgleichgewichtes eintrat, so daß für das System Seilitzer Erde—NaOH—Wasser auch die Werte β und $\frac{1}{p}$ mit sehr guter Uebereinstimmung berechnet werden konnten. (Siehe beistehende Tabelle 4 und Kurven 4a und 4b).

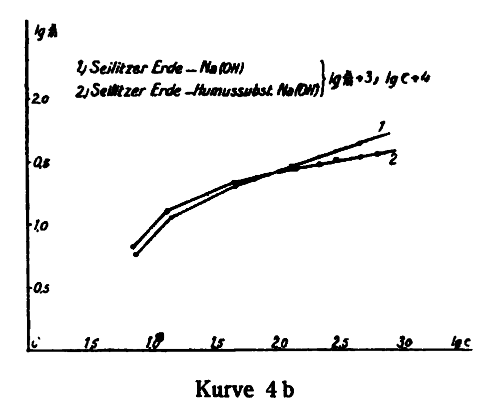
Tabelle 4

Versuchs-Reihe	100 ccm alkalische Lösung enthalten in Millimolen OH ccm		Konzentration des Zentrifug. in Millimolen OH^- ccm	Adsorbierte Menge OH in Millimolen		$\frac{x}{m}$ berechnet	lg c	lg $\frac{x}{m}$
	vor der Adsorption	nach der Adsorption		insgesamt	g S.-E.			
1	0,1290	0,0718	0,000718	0,0572	0,00572	—	0,856—4	0,757—3
2	0,2490	0,1380	0,00138	0,111	0,0111	—	0,143—3	0,046—2
3	0,6490	0,447	0,00447	0,202	0,0202	0,0190	0,650—3	0,305—2
4	1,271	1,004	0,01004	0,2675	0,02675	0,0264	0,002—2	0,428—2
5	1,577	1,290	0,01290	0,287	0,0287	0,0288	0,111—2	0,459—2
6	2,424	2,080	0,02080	0,3434	0,03434	0,0340	0,319—2	0,536—2
7	3,192	2,810	0,02810	0,3838	0,03838	0,0377	0,449—2	0,585—2
8	4,798	4,360	0,04360	0,4348	0,04348	0,0440	0,640—2	0,642—2

$\beta = 0{,}129_5$ $\quad \frac{1}{p} = 0{,}345$



Kurve 4a



Kurve 4b

Wie aus der dazugehörigen logarithmischen Kurve ersichtlich, findet auch hier nach der Seite der geringeren Konzentration ein steilerer Abfall statt, doch ist er nicht so ausgeprägt wie bei der Versuchsreihe 1 und bleibt zudem auf geringere Konzentrationen beschränkt. Die berechneten Werte für $\frac{x}{m}$ und die tatsächlich gefundenen zeigen sehr gute Uebereinstimmung. Zur Berechnung der Werte β und $\frac{1}{p}$ wurde nur das Kurvenstück vom Knickpunkt aufwärts in Betracht gezogen, da offenbar erst von da an von einer Adsorption im Sinne des schon mehrfach zitierten Adsorptionsgesetzes gesprochen werden kann.

Eine Bestätigung, daß es sich bei dem System Seilitzer Erde—NaOH—Wasser tatsächlich um eine Adsorption handelt, ergibt folgende Versuchsreihe, die ich analog Versuchsreihe 2 ausführte.

Versuchsreihe 5.

Zweck: Es ist zu ermitteln, ob sich bei nachträglicher Verdünnung der Systeme NaOH — Seilitzer Erde Gleichgewichte einstellen, wie sie sich nach dem Adsorptionsgesetz erwarten lassen.

Ergebnis: Die tatsächlich sich ergebenden Gleichgewichte entsprechen den erwarteten.

Nachdem sich das Gleichgewicht gemäß Versuchsreihe 4 eingestellt hatte, gab ich zu den einzelnen Ansätzen je 100 ccm Wasser. Die Werte, die sich dann für $\frac{x}{m}$ und c ergaben, sind in Tabelle 5 enthalten. Sie fügen sich sehr gut in die Kurven 4a und 4b der Versuchsreihe 4 und erweisen somit dessen Ergebnis als richtig.

Versuchsreihe 6. System NaOH—Seilitzer Erde—Humussubstanz.

Zweck: Es ist festzustellen, welche Veränderung die Systeme NaOH — Seilitzer Erde durch die Zugabe der Humussubstanz erfahren.

Ergebnis: Die sich ergebende Aenderung erweist die gemachte Annahme bez. des Einflusses der Humussubstanz als richtig.

Ich brachte Seilitzer Erde, der ich 0,1 Proz. Humussubstanz zugesetzt hatte, in den durch die Versuchsreihen 1 und 5 bezeichneten Verhältnissen mit Alkalilösungen zusammen, um zu sehen, ob und in welcher Weise das resultierende Gemisch dem der Versuchsreihe 5 gegenüber verschieden erschien. Gleichzeitig hoffte ich, daß dieser Versuch meine Ueberlegung bezüglich des Einflusses des Alkalihumats auf das Gleichgewicht Ton — Alkali bestätige. Diese Hoffnung wurde nicht getäuscht. Die Versuchsresultate sind in beistehender Tabelle 6 enthalten. Die zugehörigen Kurven sind mit denen der Versuchsreihe 4 vereinigt auf den beistehenden Kurvenbildern 4a und 4b.

In der Einleitung S. 281/82 entwickelte ich die Ansicht, daß dem Adsorptionsgleichgewicht NaOH — natürlicher Ton Alkali entzogen wird infolge Bildung von Alkalihumat, welches

a) bei niederen Konzentrationen sehr vollständig absorbiert wird und so Veranlassung zum Finden sehr hoher $\frac{x}{m}$ Werte gibt,

b) bei höheren jedoch wieder eine Abdrängung von der absorbierenden Oberfläche erfährt und dann als $C(OH)^-$ gefunden wird, wodurch die $\frac{x}{m}$ Werte zu niedrig erscheinen.

Betrachten wir die Kurven dieser Versuchsreihe (Nr. 6) und die der vorhergehenden (Nr. 4 u. 5), so zeigt sich, daß die erwartete Erscheinung durch-

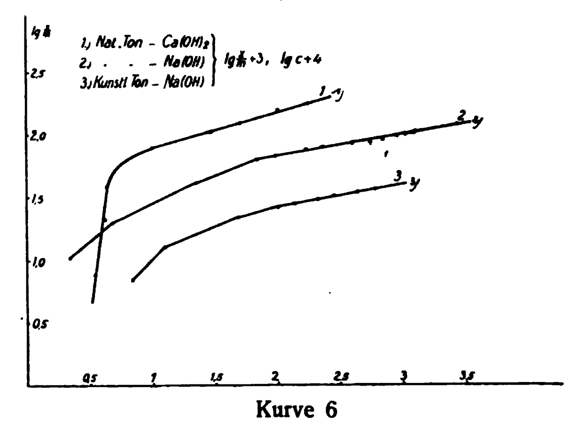
Tabelle 5

Versuchs-Reihe	In 200 ccm alkalische Lösung sind enthalten in Millim. OH^- ccm vor der Adsorption	nach der Adsorption	Konzentration des Zentrifug. in Millim. OH^- ccm	Adsorbierte Menge OH^- in Millimolen insgesamt	Adsorbierte Menge OH^- in Millimolen g S.-E.	lg c	$\lg \frac{x}{m}$
1′	0,1291	0,1072	0,000536	0,0219	0,00219	0,730—4	0,340—3
2′	0,2503	0,1788	0,000894	0,0713	0,00713	0,952—4	0,855—3
3′	0,647	0,506	0,00253	0,1410	0,01410	0,404—3	0,150—2
4′	1,271	1,064	0,00532	0,2066	0,02066	0,726—3	0,316—2
5′	1,579	1,360	0,00680	0,2190	0,02190	0,833—3	0,340—2
6′	2,424	2,162	0,01081	0,2626	0,02626	0,035—2	0,420—2
7′	3,191	2,888	0,01444	0,3030	0,03030	0,160—2	0,482—2
8′	4,80	4,464	0,02232	0,3434	0,03434	0,349—2	0,536—2

Tabelle 6

Versuchs-Reihe	100 ccm alkalische Lösung enthalten in Millim. OH ccm vor der Adsorption	nach der Adsorption	Konzentration des Zentrifug. in Millim. OH^- ccm	Adsorbierte Menge OH^- in Millimolen insgesamt	g Subst.	lg c	$\lg \frac{x}{m}$
1	0,1312	0,0656	0,000656	0,0656	0,00656	0,817—4	0,817—3
2	0,2500	0,124	0,00124	0,1260	0,01260	0,094—3	0,101—2
3	0,6480	0,434	0,00434	0,2140	0,02140	0,638—3	0,330—2
4	1,267	1,001	0,01001	0,2660	0,02660	0,004—2	0,425—2
5	1,588	1,310	0,01310	0,2780	0,02780	0,117—2	0,444—2
6	2,424	2,111	0,02111	0,3131	0,03131	0,324—2	0,484—2
7	3,151	2,828	0,02828	0,3232	0,03232	0,452—2	0,510—2
8	4,777	4,433	0,04433	0,3434	0,03434	0,647—2	0,536—2
9	6,283	5,920	0,05920	0,3636	0,03636	0,772—2	0,561—2

aus eingetreten ist: rasches Ansteigen der $\frac{x}{m}$ Werte bei geringeren Konzentrationen und Fallen bei höheren Konzentrationen, so daß es zum Ueberschneiden der Kurven kommt. Vergleichen wir die logarithmische Kurve der Versuchsreihe 6 mit der der Versuchsreihe 1 (siehe beistehendes Kurvenblatt 6), also mit der, welche die Gleich-



Kurve 6

gewichtsverhältnisse NaOH—natürlicher Ton charakterisiert, so finden wir, daß die beiden Kurven in ihren charakteristischen Merkmalen übereinstimmen. Sie verlaufen nahezu parallel zu einander. Es erscheint also die Folgerung durchaus gerechtfertigt, daß bei der Wechselwirkung NaOH—natürlicher Ton prinzipiell dieselben Vorgänge stattfinden, wie bei der Wechselwirkung NaOH—Seilitzer Erde, 0,1 Proz. Humussubstanz, d. h. Adsorption von $(OH)^-$ unter gleichzeitiger Neutralisation der Humussubstanz zu Alkalihumat.

Ein Beweis wäre der Vollständigkeit halber noch zu erbringen, nämlich der, daß tatsächlich das Abdrängen des adsorbierten Alkalihumats von der Tonoberfläche durch die überschüssigen $(OH)^-$ die letzte Ursache der zu kleinen $\frac{x}{m}$ Werte bei höheren Alkalikonzentrationen ist. Das Abdrängen gibt sich durch die zunehmende Färbung der Zentrifugate der höheren Alkalikonzentrationen kund. Die Zentrifugate der niederen Alkalikonzentrationen sind farblos. Offenbar kann dieses Abdrängen nur dann stattfinden, wenn das Adsorbens nicht die genügende Kraft hat, den adsorbierten Stoff festzuhalten. Besitzt es dagegen die erforderliche Kraft, so fällt damit auch die Veranlassung des Findens zu niedriger $\frac{x}{m}$ Werte. Die Kurve NaOH—Adsorbens—

Humussubstanz darf die Kurve NaOH — Adsorbens nicht mehr überschneiden und es ist vorauszusehen, daß sich die beiden Kurven nur durch verschiedene β-Werte unterscheiden, wenn das Alkalihumat selbst nicht adsorbierend auf die $(OH)^-$ wirkt und die adsorbierende Kraft des Adsorbens gegenüber diesen nicht beeinträchtigt.

Die folgenden Versuche zeigen, wie weit diese Ueberlegungen ihre experimentelle Bestätigung finden.

Als Adsorbens verwandte ich Tierkohle, deren hervorragende adsorbierende Kraft schon vielfach z. B. auch von H. Freundlich festgestellt worden war. Es waren also die Gleichgewichte zu untersuchen NaOH — Tierkohle und NaOH — Tierkohle — Humussubstanz. Dabei waren die gegenseitigen Mengenverhältnisse so zu bemessen, daß sämtliches Humat adsorbiert blieb. Außerdem sollte der Forderung Genüge geleistet werden, daß die Kohlesuspension durch die geringeren Alkalikonzentrationen in ihrer Beständigkeit günstig beeinflußt wurden, durch die höheren dagegen ungünstig, d. h. die höheren Alkalikonzentrationen sollten Ausfällung bewirken.

Versuchsreihe 7. System NaOH — Kohle.

Zweck: Es ist das Adsorptionsgleichgewicht NaOH — Kohle zu ermitteln.

Ich gab je 1 g Kohle zu 100 ccm Alkalilösung, so daß die insgesamt adsorbierte Menge $(OH)^-$ gleichzeitig den Wert $\frac{x}{m}$ darstellt. Die einzelnen Ansätze wurden analog den früheren geschüttelt und zentrifugiert. Die erhaltenen Werte finden sich in beistehender Tabelle 7.

Versuchsreihe 8. System NaOH — Kohle — Humussubstanz.

Zweck: Es ist festzustellen, welche Aenderung das Adsorptionsgleichgewicht NaOH — Kohle durch Zugabe von Humussubstanz erfährt.

Ergebnis: Die Veränderung ergiebt sich, wie erwartet, als eine Erhöhung des Wertes β.

Ich gab zu 2 g Kohle 100 ccm Alkalilösung, entsprechend Versuch 7, und fügte weiterhin 10 ccm einer 0,3 prozentigen Humuslösung zu, entspricht 1,5 Proz. Humussubstanz, bezogen auf die Kohle. Die weitere Behandlung war die übliche. Die erhaltenen Werte finden sich in Tabelle 8.

Die Kurven dieser Versuchsreihe sind wieder mit denen der vorhergehenden vereinigt, siehe Kurvenblätter 7 und 8.

Tabelle 7

Versuchs-Reihe	100 ccm alkalische Lösung enthalten in Millim. OH^- ccm vor der Adsorption	nach der Adsorption	Konzentration des Zentrifug. in Millimolen OH^- ccm	Adsorbierte Menge OH^- in Millimolen insgesamt	g Kohle	$\frac{x}{m}$ berechnet	lg c	lg $\frac{x}{m}$
1	0,131	Trotz $1^1/_4$ stündig. Zentrifugierens war kein genügend klares Zentrifugat zu erhalten; es blieb eine schmutzig violette Farbe bestehen, die ein genaues Titrieren unmöglich machte.						
2	0,246							
3	0,659							
4	1,291	0,972	0,00972	0,3190	0,3190	0,323	0,988—3	0,504—1
5	1,599	1,263	0,01263	0,336	0,336	0,345	0,101—2	0,526—1
6	2,417	2,015	0,02015	0,4020	0,4020	0,391	0,304—2	0,604—1
7	3,151	2,727	0,02727	0,4242	0,4242	0,424	0,436—2	0,628—1
8	4,757	4,272	0,04272	0,4858	0,4858	0,477	0,630—2	0,686—1
9	6,242	5,727	0,05727	0,5151	0,5151	0,520	0,757—2	0,712—1

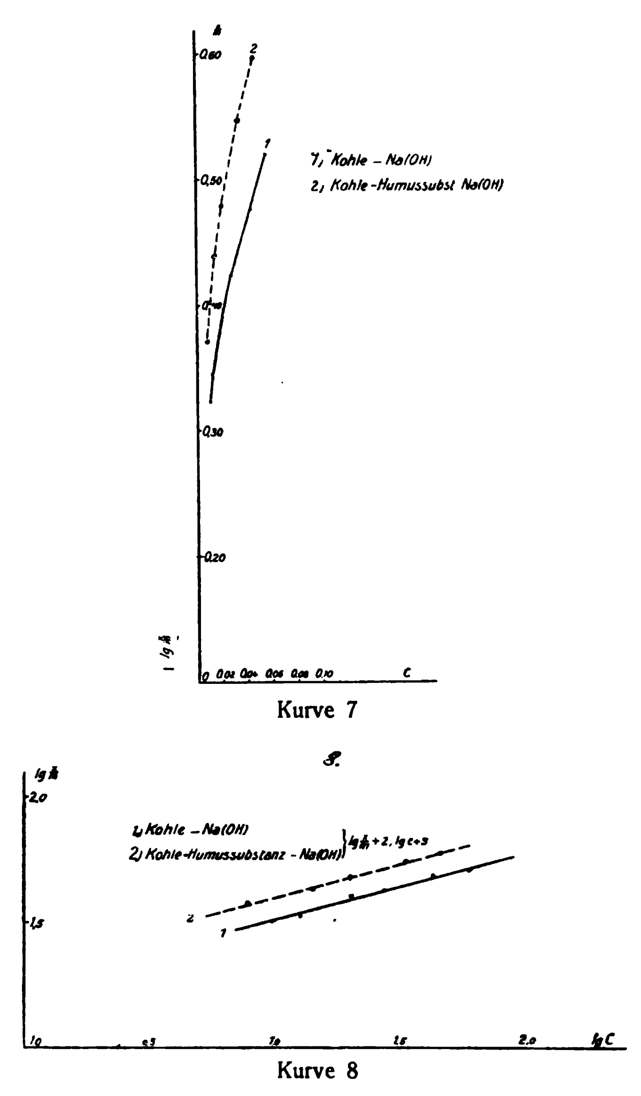
$\beta = 1,132$ $\frac{1}{p} = 0,272$

Tabelle 8

Versuchs-Reihe	110 ccm alkalische Lösung enthalten in Millim. OH ccm vor der Adsorption	nach der Adsorption	Konzentration des Zentrifug. in Millimolen OH ccm	Adsorbierte Menge OH in Millimolen insgesamt	g Subst.	$\frac{x}{m}$ berechnet	lg c	lg $\frac{x}{m}$
1	0,131	ließen sich nicht klar zentrifugieren.						
2	0,246							
3	0,659							
4	1,291							
5	1,599	0,853	0,00775	0,7458	0,3729	0,371	0,890—3	0,572—1
6	2,417	1,555	0,01414	0,8634	0,4317	0,438	0,151—2	0,638—1
7	3,151	2,200	0,02000	0,9544	0,4777	0,479	0,301—2	0,679—1
8	4,757	3,641	0,0331	1,1110	0,5555	0,547	0,520—2	0,745—1
9	6,242	5,060	0,0460	1,1880	0,5940	0,596	0,663—2	0,774—1

$\beta = 1,340$ $\frac{1}{p} = 0,263$

Als besonders bemerkenswert ist hervorzuheben, daß selbst bei starken Alkalikonzentrationen nichts von einer Gelbfärbung der abzentrifugierten Lösungen zu bemerken ist, ganz im Gegensatz zum



Kurve 7

Kurve 8

Verhalten der Systeme NaOH — Ton, NaOH — Seilitzer Erde — Humussubstanz. Es ist daraus zu schließen, daß die adsorbierende Kraft der Kohle gegenüber der Humussubstanz so stark ist, daß diese auch bei Ueberschuß von NaOH nicht abgedrängt wird. Infolgedessen verlaufen auch die logarithmischen Kurven der Systeme NaOH — Kohle

und NaOH — Kohle — Humussubstanz vollkommen parallel zu einander, während sich die logarithmischen Kurven der Systeme NaOH — Seilitzer Erde und NaOH — Seilitzer Erde — Humussubstanz überschneiden.

Es läßt sich nunmehr mit Sicherheit sagen, bei der Einwirkung von Alkali auf humussubstanzhaltigen Ton finden vor allem folgende Vorgänge statt: Neutralisation der Humussubstanz und Adsorption der $(OH)^-$ sowohl, als auch des gebildeten Alkalihumats. Die logarithmische Kurve der c- und $\frac{x}{m}$-Werte dieses Systems zeigt die charakteristische Geradlinigkeit der Adsorptionsisotherme, sofern dies nicht unmöglich gemacht ist durch noch unvollständige Neutralisation der Humussubstanz. Es ist nicht angängig, aus den gefundenen Werten die Adsorptionskonstanten β und $\frac{1}{p}$ zu berechnen, da die experimentell gefundene Adsorptionskurve ein geringeres $\frac{1}{p}$ aufweisen dürfte, als den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. Diese Erscheinung hat ihren Grund darin, daß mit steigender $(OH)^-$-Konzentration adsorbiertes Alkalihumat in Lösung geht. Dieses in Lösung gegangene Alkalihumat wird bei der Titration als $C(OH)^-$ bestimmt, wodurch ein zu großes c und dementsprechend ein zu kleines $\frac{x}{m}$ gefunden wird.

Eine weitere Beleuchtung erfährt die Frage der Einwirkung der Humussubstanz durch folgende Versuchsreihe.

Versuchsreihe 9. System $Ca(OH)_2$—Ton.

Zweck: Es war zu untersuchen, ob das System $Ca(OH)_2$—Ton ebenfalls ein Adsorptionsgleichgewicht darstellt.

Ergebnis: Das System $Ca(OH)_2$ stellt von einer gewissen Konzentration ab ebenfalls ein Adsorptionsgleichgewicht dar. Der Einfluß der Humussubstanz tritt besonders scharf hervor.

Von vornherein läßt sich ein Unterschied gegenüber dem System NaOH—Ton deshalb erwarten, weil das sich bildende Kalziumhumat praktisch unlöslich ist. Von der bisher üblichen Versuchsanordnung mußte ich etwas abweichen, da es nicht angängig erschien, die Trennung des Tones von der Kalklösung durch Zentrifugieren zu

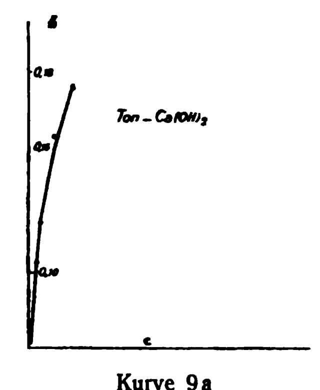
Tabelle 9

Versuchs-Reihe	100 ccm alkalische Lösung enthalten in Millim. OH^- ccm vor der Adsorption	nach der Adsorption	Konzentration der OH^- in Millimolen ccm	Adsorbierte Menge OH^- in Millimolen insgesamt	g Ton	$\frac{x}{m}$ berechnet	lg c	$\lg \frac{x}{m}$
1	0,111	0,035	0,00035	0,076	0,0076	—	0,542 — 4	0,881 — 3
2	0,253	0,041	0,00041	0,212	0,0212	—	0,613 — 4	0,326 — 2
3	0,428	0,043	0,00043	0,385	0,0385	—	0,634 — 4	0,585 — 2
4	0,879	0,098	0,00098	0,781	0,0781	0,0773	0,991 — 4	0,893 — 2
5	1,334	0,294	0,00294	1,040	0,1040	0,106	0,468 — 3	0,017 — 1
6	1,687	0,487	0,00487	1,200	0,1200	0,1215	0,688 — 3	0,079 — 1
7	2,537	0,993	0,00993	1,544	0,1544	0,1490	0,997 — 3	0,189 — 1
8	3,474	1,737	0,01737	1,737	0,1737	0,1750	0,240 — 2	0,240 — 1

$\beta = 0,553$ $\frac{1}{p} = 0,284$

bewerkstelligen. Die Gefäße, welche die zu zentrifugierenden Tontrüben aufnehmen sollten, waren nämlich nicht luftdicht verschließbar, so daß während des Zentrifugierens infolge sich bildenden und ausfallenden Kalziumkarbonats das Gleichgewicht sich sicher verschoben hätte. Die erwünschte Trennung erzielte ich durch Absitzen, wobei mir die fällende Wirkung des Ca^{++} sehr zu statten kam.

Ich brachte je 10 g Ton mit je 100 ccm $Ca(OH)_2$-Lösung zusammen, wobei ich nach Möglichkeit die bisher gebrauchten Verhältnisse Ton—$(OH)^-$ unverändert ließ, schüttelte diese Ansätze bis zur Einstellung des Gleichgewichtes, ließ absitzen und titrierte dann, wie früher, mit Hilfe des Jodeosins als Indikator. Das Jodeosin erwies



Kurve 9a

Kurve 9b



sich auch hier als ausgezeichnet verwendbar. Die erhaltenen Werte sind aus beistehender Tabelle 9 und den Kurven 9a und 9b zu ersehen.

Versuchsreihe 10.

Zweck: Es ist zu ermitteln, ob bei nachträglicher Verdünnung der Systeme $Ca(OH)_2$—Ton sich Gleichgewichte einstellen, wie sie sich nach dem Adsorptionsgesetz erwarten lassen.

Ergebnis: Die tatsächlich sich ergebenden Gleichgewichte entsprechen den erwarteten.

Zu den nach Versuchsreihe 9 eingestellten Gleichgewichten gab ich je 100 ccm Wasser, schüttelte, ließ absitzen und titrierte. Die erhaltenen Werte finden sich in Tabelle 10, auf dem Kurvenbild sind sie als 1′, 2′, 3′ usw. markiert.

Die Konzentration 4 verdünnte ich in zwei besonderen Ansätzen auf das vierfache. Die hierbei sich ergebenden Werte sind unter 4 in derselben Tabelle aufgeführt. Das Resultat dieses Versuches bestätigt das des vorhergehenden, so daß auch das System $Ca(OH)_2$—Ton als ein Adsorptionsgleichgewicht anzusehen ist, aber gleich wie bei dem System Na(OH)—Ton macht sich auch hier nach der Seite der geringeren Konzentrationen hin eine Unregelmäßigkeit bemerkbar und zwar in besonders prägnanter Form. Der anfänglich senkrechte Aufstieg (die Abweichung liegt innerhalb der Grenze der Versuchsfehler) der logarithmischen Kurve besagt, daß $(OH)^-$ aus der Lösung verschwinden, ohne daß trotz steigender Anfangskonzentration die Konzentration der in Lösung verbleibenden $(OH)^-$ erhöht würde. (Die immerhin vorhandene Alkalität des Zentrifugates rührt davon her, daß der Ton an das Wasser Alkali abgibt.)

Als eine Adsorption mit einem außerordentlich hohen Wert für $\frac{1}{p}$ können diese Verhältnisse kaum gedeutet werden. Es liegt viel näher anzunehmen, daß eine chemische Umsetzung stattfindet, bei deren Verlauf $(OH)^-$ verschwinden. Die Versuchsreihen 1 bis 9 hatten den großen Einfluß der Humussubstanz auf das Gleichgewicht Na(OH)—Ton dargetan und es lag nahe, ihr auch hier eine wesentliche Rolle zuzuerteilen. Beim Betrachten der logarithmischen Kurven Na(OH)—Ton, $Ca(OH)_2$—Ton (siehe Kurvenblatt 6) finden wir die außerordentlich bezeichnende Tatsache, daß die beiden Kurven von genau demselben $\frac{x}{m}$-Wert an geradlinig werden, obgleich ganz verschiedene

Tabelle 10

Versuchs-Reihe	200 ccm alkalische Lösung enthalten in Millim. OH^- ccm vor der Adsorption	nach der Adsorption	Konzentration der OH^- in Millimolen ccm	Adsorbierte Menge OH^- in Millimolen insgesamt	g Ton	lg c	lg $\frac{x}{m}$
1′	0,111	0,060	0,00030	0,00516	0,00516	0,478—4	0,713—3
2′	0,253	0,078	0,00039	0,177	0,0177	0,588—4	0,248—2
3′	0,428	0,080	0,00040	0,348	0,0348	0,599—4	0,542—2
4′	0,879	0,155	0,000775	0,723	0,0723	0,889—4	0,859—2
5′	1,335	0,378	0,00189	0,957	0,0957	0,276—3	0,981—2
6′	1,687	0,576	0,00288	1,11	0,111	0,459—3	0,046—1
7′	2,537	1,126	0,00563	1,412	0,1412	0,751—3	0,150—1
8′	3,474	2,000	0,01000	1,475	0,1475	0,000—2	0,168—1
4″	in 400 ccm 0,879	0,228	0,00057	0,652	0,0652	0,826—4	0,814—2

c-Werte zu diesen gehören. Ferner besitzt die logarithmische Kurve des Systems $Ca(OH)_2$—Ton ein größeres $\frac{1}{p}$ als die der Systeme NaOH—Ton und NaOH—Seilitzer Erde.

Im Sinne der auf S. 304 erläuterten Anschauungen läßt sich sagen: da das Kalziumhumat im Gegensatz zum Natriumhumat praktisch unlöslich ist, kann erst nach vollkommener Neutralisation der Humussubstanz eine Adsorption stattfinden, deshalb der steile Anstieg der logarithmischen Kurve bei niederen Konzentrationen. Beim System NaOH—Ton verlaufen die beiden Vorgänge Neutralisation und Adsorption nebeneinander und der Aufstieg ist dementsprechend weniger steil. Das größere $\frac{1}{p}$ des Systems $Ca(OH)_2$—Ton erklärt sich ebenfalls sehr zwanglos. Das gebildete Kalziumhumat ist unlöslich und wird, selbst wenn es durch höhere $Ca(OH)_2$-Konzentrationen von der adsorbierenden Oberfläche verdrängt würde, nicht zu dem gleichen Fehler Veranlassung geben, wie das Alkalihumat: daß Humat als $(OH)^-$-Konzentration bestimmt wird. Die Unlöslichkeit des Kalziumhumats ist demnach in ihrer Wirkung der starken, adsorbierenden Kraft der Kohle gegenüber dem Alkalihumat gleichzusetzen.

Um die eben entwickelte Anschauung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, untersuchte ich das Verhalten reiner Humussubstanz gegenüber $Ca(OH)_2$.

Leitfähigkeitsmessungen von Humussubstanz—$Ca(OH)_2$-Lösungen.

Ein Vorversuch ergab, daß eine Humussuspension sowohl, als auch eine Natriumhumatlösung nach Zugabe von $Ca(OH)_2$ braune Flocken ausfallen ließen, von denen anzunehmen war, daß sie aus Kalziumhumat bestanden und die infolge ihrer außerordentlich entwickelten Oberfläche auf das Fällungsmittel sicher adsorbierend wirken würden. Den erwünschten Aufschluß darüber erwartete ich von einer Untersuchung der elektrolytischen Leitfähigkeitsänderung einer Humussuspension bei Zugabe von $Ca(OH)_2$.

Versuchsreihe 11.

Die Konstruktion des Leitfähigkeitsgefäßes ist aus beistehender Skizze ersichtlich. Während des Versuches leitete ich Wasserstoff durch den Apparat, um zu verhindern, daß die Kohlensäure der Luft in ihn eintrete und durch Neutralisation von $Ca(OH)_2$ eine Abnahme der Leitfähigkeit hervorrufe. Das Gefäß selbst beschickte ich mit

200 ccm einer 0,15 prozentigen Humuslösung und ließ unter kräftigem Rühren aus der Bürette ziemlich gesättigte $Ca(OH)_2$-Lösung zulaufen. Nachdem die konstante Temperatur wieder erreicht war, maß ich die Leitfähigkeit in der üblichen Weise. Die erhaltenen Werte sind die folgenden: Widerstandskapazität des Gefäßes, bestimmt mit n/50 KCl; $t - 25{,}0^0 = 28{,}4\ \Omega$; demnach $C = K + W\ KCl$; $t - 25{,}0^0$

$$= 0{,}002765 + 28{,}4$$
$$= 0{,}07853.$$

Tabelle 11 a

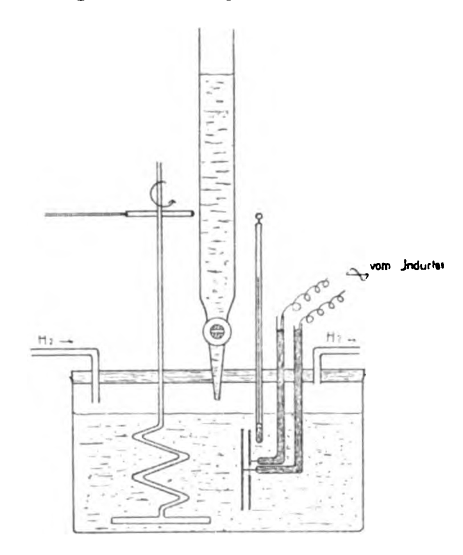
Zeit	Zugegebene ccm $Ca(OH)_2$bsg.	Gestöps. Ω	Resultierende Brückenstellung bei Kompensation	Entspricht Widerst. Ω	$K \times 10^{-4}$
		950	52,9 : 47,1	847	
$10^h\ 50'$	0	800	48,6 : 51,4	846	0,929
		900	51,6 : 48,4	844	
		900	53,6 : 46,4	778	
$11^h\ 20'$	5	850	52,2 : 47,8	778	1,01
		750	49,15: 50,85	778	
		780	52,9 : 47,1	696	
$11^h\ 40'$	10	680	49,4 : 50,6	697	1,128
		650	48,3 : 51,7	696	
		600	50,3 : 49,7	593	
$11^h\ 52'$	15	450	48,1 : 51,9	593	1,323
		650	52,25: 47,75	594	
$12^h\ 7'$		450	50,9 : 49,1	434	1,81
		400	47,45: 52,55	443	
	20	470	51,2 : 48,8	449	
		500	52,3 : 47,7	456	
$12^h\ 35'$		500	52,05: 47,95	460	
$12^h\ 50'$		340	53,5 : 46,5	296	2,655
53'		340	52,9 : 47,1	303	
$1^h\ 1'$	25	340	52,4 : 47,6	309	
20'		340	51,4 : 48,6	322	
30'		340	51,0 : 49,0	327	
$1^h\ 37'$		200	49,0 : 51,0	208	3,78
52'		200	47,9 : 52,1	217,5	
$2^h\ 7'$	30	200	46,4 : 53,6	231,0	
15'		200	45,7 : 54,3	238,0	

Zum Vergleich maß ich die Leitfähigkeiten der Kalklösungen, wie sie sich ergaben, wenn ich die 200 ccm Humussuspension nach Versuch 11 durch 200 ccm Leitfähigkeitswasser ersetzte.

Tabelle 11b.

Zugegebene ccm $Ca(OH)_2$	Widerstand in Ω	K	K nach Vers. 11 Tabelle 11a
—	26900	$2,91 \cdot 10^{-6}$	—
5	375	$2,09 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$
10	186	$4,22 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-4}$
15	127	$6,18 \cdot 10^{-4}$	$1,32 \cdot 10^{-4}$
20	96,5	$8,14 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$
30	67,1	$11,71 \cdot 10^{-4}$	$3,78 \cdot 10^{-4}$

Betrachten wir die Ergebnisse des Versuchs 11, so finden wir, daß sich beim Hinzufügen geringerer Mengen Kalklösung (15 ccm auf 200 ccm 0,15 prozentige Humussuspension) außerordentlich rasch eine



konstante, mit ziemlicher Genauigkeit bestimmbare Leitfähigkeit ergibt. Sehr auffällig erscheint es deshalb, daß bei weiterer Zugabe von Kalkhydrat die Leitfähigkeit nach anfänglichem Steigen mit der Zeit beträchtlich sinkt. Als verminderte Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich diese Erscheinung wohl kaum deuten. Viel einfacher erscheint es, eine rein physikalische Bindung des Kalkhydrats durch das gebildete Kalziumhumat anzunehmen. Beim Vergleich der einzelnen Werte für

K nach Tabelle 11a und 11b ergibt sich, daß die Humussubstanz die Konzentration des zugesetzten Elektrolyten tatsächlich sehr stark herabdrückt und aus der Art und Weise, wie sie das tut, läßt sich schließen, daß erst eine unlösliche Kalziumhumusverbindung entsteht, welche nach der völligen Umwandlung der Humussubstanz in diese adsorbierend auf das nicht zur chemischen Umsetzung verwandte Kalkhydrat wirkt. Eine Adsorption kann deshalb erst nach vollendeter chemischer Umsetzung stattfinden, weil die noch freie Humussubstanz das in Lösung befindliche Kalkhydrat des Adsorptionsgleichgewichtes sofort an sich reißen und die unlösliche Kalziumhumusverbindung bilden würde.

Im ganzen ergibt sich also, daß rein qualitativ die Humussubstanz sehr wohl die Erscheinung der steilansteigenden logarithmischen Kurve des Systems $Ca(OH)_2$—Ton erklären kann. Ob die im Ton vorhandene Humussubstanz aber auch quantitativ die Ausdehnung der steilen Kurve bestätigen könnte, das blieb noch zu beweisen. Bei der Durchführung des Beweises stellt sich die Schwierigkeit ein, daß eine Methode für die Bestimmung der Humussäure im Ton fehlt. Ich konnte aber annehmen, daß der Humussäuregehalt um 0,1 Proz. herum liege, da ein Kaolin mit 0,1 Proz. Humussubstanz ein dem natürlichen Ton sehr ähnliches Verhalten zeigte (siehe Versuche über das Gleichgewicht NaOH—Kaolin—0,1 Proz. Humussubstanz; Verflüssigungsversuche mit einem Kaolin, dem ich 0,1 Proz. Humussubstanz zusetzte). Der Gang des Beweises war wie früher: Bestimmung des Systems $Ca(OH)_2$—Kaolin und des Systems $Ca(OH)_2$—Kaolin—0,1 Proz. Humussubstanz.

Versuchsreihe 12. System $Ca(OH)_2$—Seilitzer Erde.

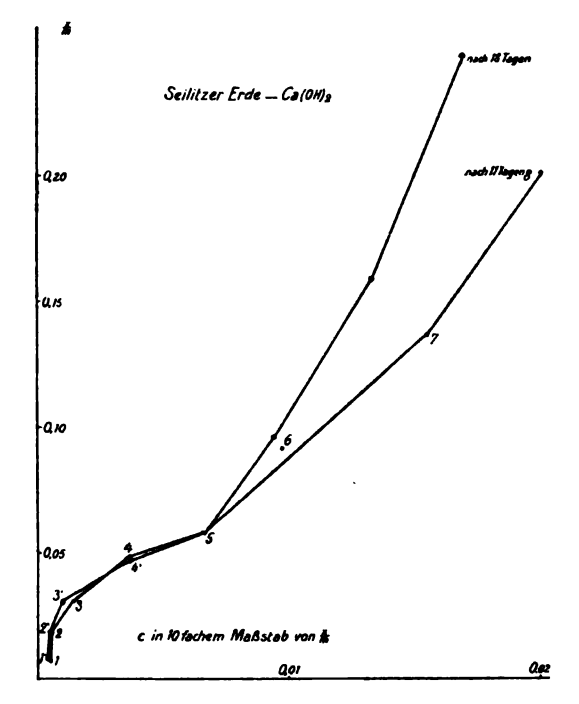
Zweck: Es ist zu ermitteln, ob das System $Ca(OH)_2$—Seilitzer Erde ein Adsorptionsgleichgewicht darstellt.

Ergebnis: Das System $Ca(OH)_2$—Seilitzer Erde stellt kein Adsorptionsgewicht dar; das $Ca(OH)_2$ wirkt chemisch auf die Seilitzer Erde ein.

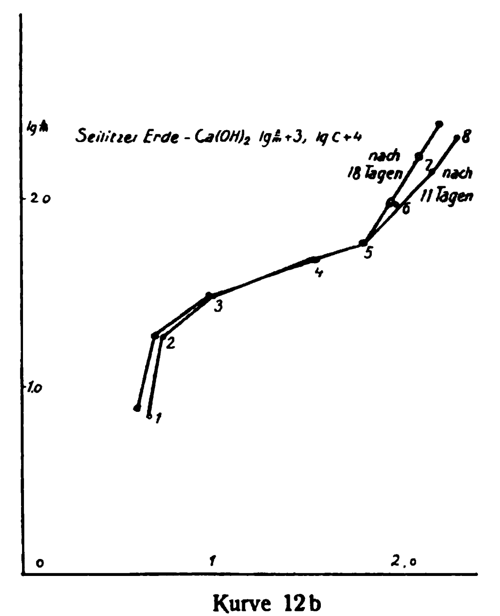
Entsprechend den früheren Versuchen gab ich zu je 10 g Seilitzer Erde 100 ccm Kalklösung steigender Konzentration, schüttelte längere Zeit, ließ absitzen und titrierte. Die Werte sind aus beistehender Tabelle 12 und den Kurven 12a und 12b, S. 314, ersichtlich.

Tabelle 12

Vers.-Reihe	100 ccm alkalische Lösung enthalten in Millimolen OH^- ccm			Konzentration der OH in Millimolen ccm		Adsorbierte Menge OH in Millimolen g Ton	
	vor	nach 10 Tg.	nach 18 Tg. (rot)	nach 10 Tg.	nach 18 Tg.	nach 10 Tg.	nach 18 Tg.
1	0,117	0,0422	0,0474	0,000422 lg = 0,626 — 4	0,000474 lg = 0,676 — 4	0,0075 lg = 0,875 — 3	0,0070 lg = 0,845 — 3
2	0,236	0,0510	0,0563	0,00051 lg = 0,708 — 4	0,000563 lg = 0,751 — 4	0,0185 lg = 0,267 — 2	0,0180 lg = 0,255 — 2
3	0,407	0,100	0,1037	0,00100 lg = 0,0 — 3	0,001037 lg = 0,016 — 3	0,0307 lg = 0,487 — 2	0,0303 lg = 0,482 — 2
4	0,841	0,369	0,356	0,00369 lg = 0,567 — 3	0,00356 lg = 0,551 — 3	0,0472 lg = 0,674 — 2	0,0485 lg = 0,686 — 2
5	1,237	0,664	0,657	0,00664 lg = 0,822 — 3	0,00657 lg = 0,818 — 3	0,0573 lg = 0,758 — 2	0,0580 lg = 0,763 — 2
6	1,891	0,975	0,938	0,00975 lg = 0,989 — 3	0,00938 lg = 0,973 — 3	0,0916 lg = 0,962 — 2	0,0953 lg = 0,979 — 2
7	2,92	1,55	1,33	0,0155 lg = 0,191 — 2	0,0133 lg = 0,123 — 2	0,1370 lg = 0,137 — 1	0,1590 lg = 0,220 — 1
8	4,16	2,08	1,69	0,0208 lg = 0,317 — 2	0,0169 lg = 0,228 — 2	0,208 lg = 0,318 — 1	0,2470 lg = 0,393 — 1



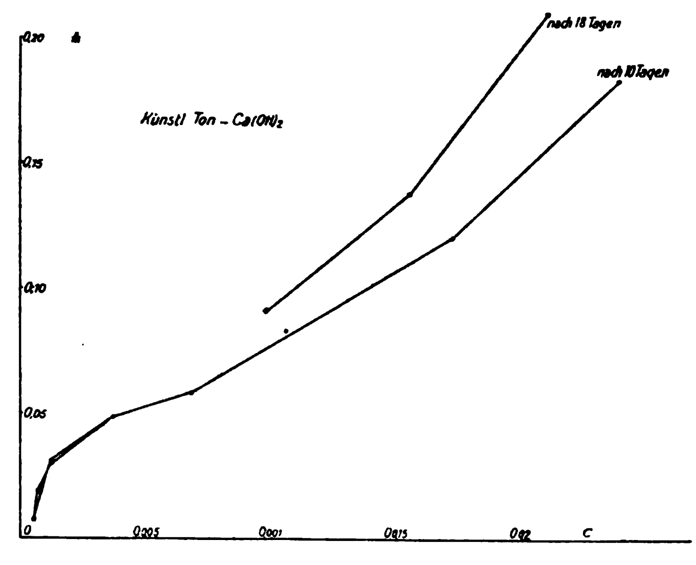
Kurve 12a



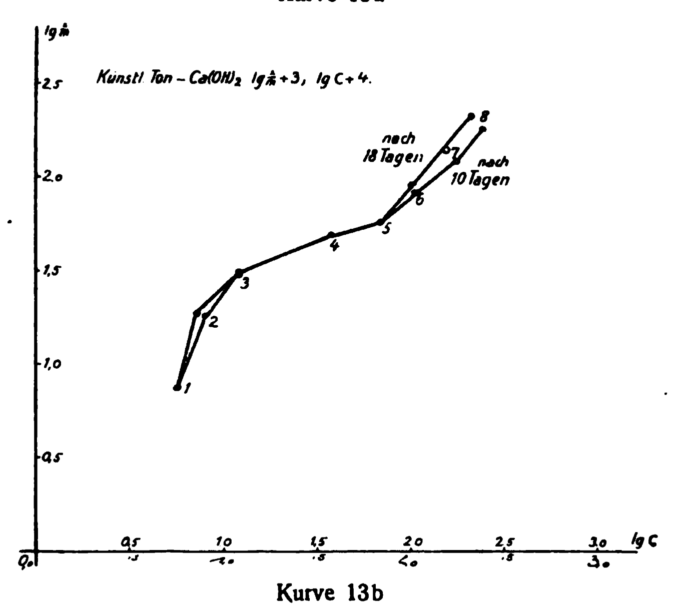
Kurve 12b

Versuchsreihe 13. System $Ca(OH)_2$—Seilitzer Erde—Humussubstanz.

Zweck: Es ist festzustellen, ob das System $Ca(OH)_2$—Seilitzer Erde durch den Zusatz von Humussubstanz eine Aenderung erfährt, wie sie der von mir gegebenen Erklärung der Einwirkung der Humussubstanz entspricht.



Kurve 13a



Kurve 13b

Tabelle 13

Vers.-Reihe	100 ccm alkalische Lösung enthalten in Millimolen OH ccm			Konzentration der OH^- in Millimolen ccm		Adsorbierte Menge OH in Millimolen g Ton	
	vor	nach 11 Tg.	nach 18 Tg.	nach 11 Tg.	nach 18 Tg.	nach 11 Tg.	nach 18 Tg.
1	0,131	0,0566	0,0366	0,000566 lg=0,753—4	0,000566	0,00745 lg=0,872—3	0,000745
2	0,261	0,0725	0,0805	0,000725 lg=0,861—4	0,000805 lg=0,906—4	0,01887 lg=0,276—2	0,01810 lg=0,257—2
3	0,432	0,124	0,121	0,001242 lg=0,094—3	0,00121 lg=0,084—3	0,0308 lg=0,488—2	0,0311 lg=0,493—2
4	0,859	0,372	0,371	0,00377 lg=0,576—3	0,00371 lg=0,569—3	0,0482 lg=0,683—2	0,0488 lg=0,688—2
5	1,261	0,678	—	0,00678 lg=0,832—3	—	0,0583 lg=0,766—2	—
6	1,895	1,063	0,983	0,01063 lg=0,027—2	0,00983 lg=0,993—3	0,0832 lg=0,920—2	0,0912 lg=0,960—2
7	2,919	1,717	1,546	0,01717 lg=0,235—2	0,01546 lg=0,189—2	0,1202 lg=0,08 1	0,1373 lg=0,138—1
8	4,212	2,384	2,10	0,02384 lg=0,378—2	0,0210 lg=0,323—2	0,1828 lg=0,262—1	0,2131 lg=0,329—1

Ergebnis: Der Einfluß der Humussubstanz wird überdeckt von der chemischen Einwirkung des $Ca(OH)_2$ auf die Seilitzer Erde.

Dieser Versuch entspricht genau dem vorhergehenden, nur daß Seilitzer Erde, der ich 0,1 prozentige Humussubstanz zusetzte, als Adsorbens diente. Siehe Tabelle 13 und Kurven 13a und 13b.

Die Werte, welche ich nach den einzelnen Zeiten erhielt, habe ich für sich in die Tabellen sowohl, als auch in die Kurvenbilder eingetragen.

Die logarithmischen Kurven der $\frac{x}{m}$ und c-Werte dieser beiden Versuche zeigen beide ungefähr den gleichen Verlauf: steiles Ansteigen bis zum Punkt 3, normaler Verlauf bis 5, der auf einen Adsorptionsvorgang schließen lassen könnte, weiterhin wiederum steiler Aufstieg, der mit zunehmender Versuchsdauer noch ausgeprägter wird. Die beiden Kurven nach Versuchsreihen 12 und 13 unterscheiden sich nicht derartig, daß man der zugesetzten Humussubstanz einen wesentlichen Einfluß auf ihre Gestaltung beimessen könnte. So ohne weiteres wollte ich jedoch die Humussubstanz nicht aus der Diskussion ausschalten und ich versuchte deshalb, auf anderem Wege zum Ziele zu gelangen.

Die Versuchsreihen 12 und 13 hatten deshalb keinen befriedigenden Aufschluß geliefert, weil schon das System $Ca(OH)_2$ — Seilitzer Erde eine Kurve ergab, die in ihrem Anfange der des Systems $Ca(OH)_2$ — Ton ähnelte. Es wäre nun das Gegebene gewesen, den Ton von seiner Humussubstanz zu befreien, durch Behandeln mit Aether z. B., und den so gereinigten Ton auf sein Verhalten gegenüber dem Kalkhydrat zu untersuchen. Dabei war aber zu befürchten, daß die kolloiden Eigenschaften des Tons eine erhebliche Aenderung erfahren würden [1]), ich wählte deshalb den umgekehrten Weg: ich setzte dem natürlichen Ton noch mehr Humussubstanz zu und zwar in dem einen Falle 0,1 Proz., in dem anderen 1,5 Proz.

Versuchsreihe 14a. System $Ca(OH)_2$—Ton + 0,1 Proz. Humussubstanz.

Zweck: Es ist zu untersuchen, welche Aenderung das System $Ca(OH)_2$ — Ton durch Zusatz von Humussubstanz erfährt und ob diese Aenderung im Sinne meiner Anschauung von der Einwirkung der Humussubstanz erfolgt.

Ergebnis: Durch den Zusatz von Humussubstanz wird zwar das System $Ca(OH)_2$ — Ton in erwarteter Weise geändert, jedoch ist

[1]) Siehe M. Böttcher, l. c., 69.

eine Deutung der bei dem System $Ca(OH)_2$ — Ton auftretenden Unregelmäßigkeit allein auf Grund des Humussubstanzgehaltes nicht angängig.

Ich gab zu 10 g Ton 100 ccm Kalkhydratlösung steigender Konzentration und fügte dann 10 ccm Humussuspension hinzu, im übrigen gleicht der Versuch dem vorhergehenden. Siehe Tabelle 14a.

Von 5 an erfolgte gutes Absitzen, 4 brauchte fünf Tage, damit es tritiert werden konnte, 1, 2, 3 setzten sich nicht ab. Die überstehenden wässrigen Schichten waren gelblicher gefärbt, als die der Systeme $Ca(OH)_2$ — Ton und zwar dunkler nach der Seite der geringeren Konzentration hin.

Versuchsreihe 14b. System $Ca(OH)_2$—Ton + 1,5 Proz.Humussubstanz.

Dieser Versuch entspricht in seiner Ausführung dem vorhergehenden. Siehe beistehende Tabelle 14b.

Nur 7 und 8 setzten sich gut ab, 6 brauchte dazu fünf Tage, der Bodensatz war ziemlich braun und auch die überstehende wässrige Schicht war derartig dunkel gefärbt, daß der Farbenumschlag beim Titrieren nur mit Schwierigkeit zu erkennen war. Die Dnnkelfärbung der wässrigen Schicht nahm mit abnehmender Kalkkonzentration zu. 1, 2, 3, 4 waren vollkommen undurchsichtig.

Die logarithmischen Kurven der Systeme $Ca(OH)_2$—Ton + 0,1 Proz. Humussubstanz (Versuchsreihe 14a) und $Ca(OH)_2$ — Ton + 1,5 Proz. Humussubstanz (Versuchsreihe 14b) und $Ca(OH)_2$ — Ton (Versuchsreihe 9) zeichnete ich zwecks besseren Vergleichs auf ein Blatt (14b). Wir sehen, daß der Zusatz von 0,1 Proz. Humussubstanz nur eine geringfügige Aenderung der Kurve des Systems $Ca(OH)_2$ — Ton im Gefolge hat. Erst bei einem Zusatz von 1,5 Proz. wird sic erheblicher. Sie erscheint als eine Erhöhung der Adsorptionskonstante β, wie wir es schon bei der Betrachtung der Systeme Kohle — Alkali und Kohle — Humussubstanz — Alkali fanden.

Leider gestattete die Beschaffenheit der Ansätze 1, 2, 3, 4, 5 nach Versuchsreihe 14b deren Titration nicht, so daß ich den steilen Anstieg der logarithmischen Kurve nicht verfolgen konnte. Es ist aber kein Grund vorhanden anzunehmen, daß er ausbleiben sollte, und somit ergeben auch diese Versuche, daß die Einwirkung des Kalks auf die Humussubstanz sehr wohl die fragliche Erscheinung erklären kann, es geht aber aus ihnen nicht hervor, daß nur die Humussubstanz deren Ursache ist. Die Frage nach der Ursache des

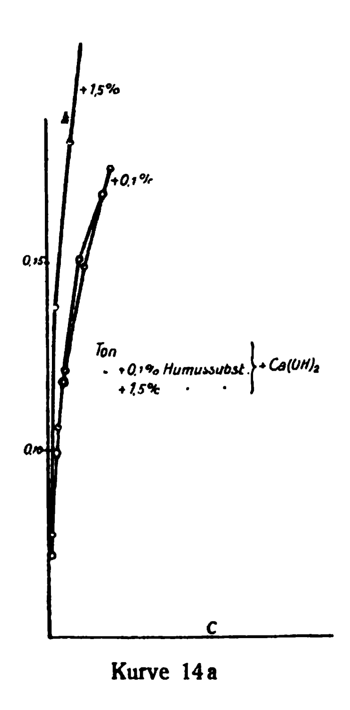
Tabelle 14a

Versuchs-Reihe	110 ccm alkalische Lösung enthalten in Millim. OH ccm vor der Adsorption	nach der Adsorption	Konzentration der OH in Millimolen ccm	Adsorbierte Menge OH in Millimolen insgesamt	g Ton	lg c	$\lg \frac{x}{m}$
1	0,126	ließen sich nicht titrieren.					
2	0,252						
3	0,413						
4	0,825	0,1036	0,000942	0,722	0,0722	0,974—4	0,859—2
5	1,237	0,2500	0,00227	0,987	0,0987	0,356—3	0,994—2
6	1,641	0,4587	0,00417	1,183	0,1183	0,620—3	0,073—1
7	2,480	0,968	0,00880	1,512	0,1512	0,944—3	0,180—1
8	3,320	1,642	0,01493	1,680	0,1680	0,174—2	0,225—1

Tabelle 14b

Versuchs-Reihe	105 ccm alkalische Lösung enthalten in Millim. OH^- ccm vor der Adsorption	nach der Adsorption	Konzentration der OH in Millimolen ccm	Adsorbierte Menge OH in Millimolen insgesamt	g Ton	lg c	$\lg \frac{x}{m}$
1	0,126	ließen sich nicht titrieren.					
2	0,252						
3	0,413						
4	0,825						
5	1,237						
6	1,670	0,259	0,00247	1,380	0,138	0,390—3	0,140—1
7	2,483	0,663	0,00632	1,820	0,182	0,801—3	0,269—1
8	3,330	1,101	0,01049	2,230	0,223	0,021—2	0,349—1

Fallens der logarithmischen Kurven nach der Seite der geringeren OH^--Konzentrationen bleibt also zum Teil ungelöst. Ich kann nur konstatieren, daß sie in jedem Falle auftrat, wenn ich Ton bzw. Seilitzer Erde als Adsorbens verwandte.



Kurve 14a

Kurve 14b

Ebenfalls unbeantwortet muß ich die Frage lassen, warum sich Kalkhydrat normal gegen Ton, namentlich in höheren Konzentrationen verhält, daß aber die Adsorptionskurve $Ca(OH)_2$ — Seilitzer Erde und $Ca(OH)_2$ — Seilitzer Erde — Humussubstanz in höheren Konzentrationen so plötzlich hochschnellt. Ich kann nur wieder die Vermutung aussprechen, daß in diesem Falle chemische Umsetzungen erfolgen,

welche in jenem ausbleiben, eine Vermutung, welche bei der außerordentlich wechselnden Zusammensetzung der Tone wohl nicht einer gewissen Berechtigung entbehrt. Als Stoffe, welche für eine Umsetzung mit Kalk besonders in Betracht kommen, sind zu nennen, kolloide Kieselsäure, Tonerde, ja die Tonsubstanz selbst. Von dieser hat Pukall[1]) festgestellt, daß sie beim Digerieren mit heißer Natronlauge im Wasserbad viel NaOH aufnimmt und sich beim Kochen mit konzentriertester Natronlauge in dieser vollständig auflöst. Daß sich die Erdalkalien ähnlich verhalten, das lehrt die Darstellungsweise und das Verhalten der hydraulischen Körper. Eine Einwirkung der Erdalkalien wird insbesondere deshalb leicht stattfinden, weil das entstehende Reaktionsprodukt in weitgehendem Maße unlöslich ist. Eine chemische Einwirkung wässriger Kalklösungen auf Kaolin hat übrigens schon A. R. Leeds (siehe Einleitung dieser Arbeit, S. 268) festgestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit nähere Untersuchungen zur Erklärung der gefundenen Abweichungen anzustellen, schien mir nicht unbedingt erforderlich, da diese nicht zwangläufig mit der Verflüssigung des Tones durch Alkali verbunden sind.

Messung von Ausflußgeschwindigkeiten alkalischer Tonbreie.

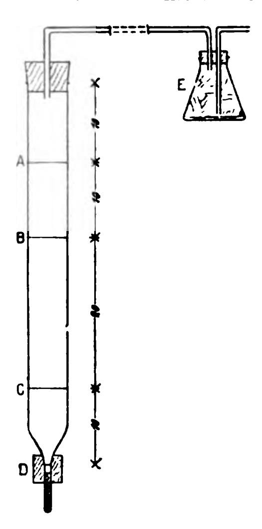
Ich hoffte, einen näheren Einblick in den Mechanismus des Verflüssigungsvorganges gewinnen zu können, wenn ich diesen zeitlich verfolgte. Etwas Aehnliches hatte zwar M. Böttcher schon getan, indem er die Ausflußgeschwindigkeiten der Tonbreie sofort nach dem Zusammenrühren und nach 24stündigem Stehen maß; mir kamen aber bei der kritischen Betrachtung der Böttcher'schen Meßverfahren verschiedene Bedenken, so daß ich es für geraten hielt, die Versuche in möglichst einwandfreier Form zu wiedernolen. Auch dehnte ich sie auf ein gewisses Zeitintervall aus.

Als Meßinstrument benutzte ich nach dem Vorgang M. Böttcher's eine Meßröhre beistehend skizzierter Form.

E ist ein Erlenmeyer-Kölbchen, beschickt mit Glaswolle und n/10 Natronlauge, um die Luft, welche durch den aus der Meßröhre ausfließenden Tonbrei in diese nachgesaugt wird, von Kohlensäure zu befreien und genügend anzufeuchten. Diese Maßregel erwies sich als notwendig, um das Verschmieren der Röhre durch die Tonbreie zu verhindern. Diese selbst stellte ich nach den weiter unten gekenn-

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 2, 2078 (1910).

zeichneten Verhältnissen durch rasches Verreiben in einer Reibschale her, füllte sie bis zur Marke A in die Meßröhre, schaltete die Waschflasche E an, öffnete den Verschluß D und maß mit einer Stoppuhr die Zeit, welche das Niveau der Tonbreie benötigte, um von der Marke B bis zu C zu sinken (reines Wasser brauchte 12,2 Sekunden). Die auslaufenden Tonbreie fing ich in luftdicht verschließbaren Flaschen aus alkalibeständigem Glase auf, schüttelte kurz und kräftig durch, füllte die Meßröhre aufs neue und maß die Auslaufszeit in der be-



zeichneten Weise so oft, bis sie sich innerhalb ca. 20 Minuten nur noch unwesentlich änderte, oder bis ich über den Gang der Aenderung im klaren war. Diese Messungen wiederholte ich nach verschiedenen Zeiten, wie sie sich bei den einzelnen Versuchen verzeichnet finden. Den Versuchen legte ich M. Böttcher's Tabelle 4 (dessen Dissertation S. 17) zu Grunde, dehnte die Verhältnisse Ton — Alkali aber weiter aus und teilte sie etwas anders ein.

Versuchsreihe 15.

Im folgenden bringe ich nur die Anfangsmessungen in detaillierter Form; sie zeigen für die einzelnen Konzentrationen charakteristische Unterschiede; gering alkalische Tonbreie verändern kurz nach dem Zusammenrühren ihre Ausflußzeiten nur wenig, im Gegensatz zu den Breien mit höheren Alkalikonzentrationen. Diese Erscheinung steht in Parallele zu dem früher gefundenen raschen Einstellen des Adsorptionsgleichgewichts bei niederen Alkalikonzentrationen und dem langsameren Einstellen bei höheren Konzentrationen. Die späteren

Messungen der Ausflußgeschwindigkeiten zeichneten sich durch große Uebereinstimmung aus, weshalb ich mich damit begnüge, ihren Durchschnittswert anzugeben. Dieser ist gezogen aus ca. 15 Messungen, die meist nicht mehr als 0,2 — 0,3 Sekunden untereinander differieren.

Gefundene Ausflußzeiten sofort nach dem Zusammenrühren.

1) 50 g Ton, 58 ccm H_2O, 6 ccm n/10 NaOH.	2) 50 g Ton 55 ccm H_2O 9 ccm n/10 NaOH	3) 50 g Ton 52 ccm H_2O 12 ccm n/10 NaOH	4) 50 g Ton 49 ccm H_2O 15 ccm n/10 NaOH
15,4 Sekunden	15,4	14,9	14,8
15,6 „	15,4	15,2	14,6
15,2 „	15,0	14,9	14,4
15,2 „	15,0	15,2	14,6
15,4 „	15,2	15,0	14,8
15,5 „	15,0	14,9	14,8
15,2 „	15,0	15,0	15,0
15,2 „	14,8	14,9	14,6
15,4 „	15,2	14,9	14,6
15,4 „	15,0	14,8	14,8
15,2 „	14,8	14,9	14,8
15,4 „	14,6	14,9	14,6
15,6 „	14,8	14,6	14,8
15,4 „	14,8	14,7	15,0
15,4 „	14,6	14,9	14,6
15,4 „	14,8	14,8	15,0
15,6 „	14,8	14,4	14,8
15,4 „	14,8	14,4	14,6
	14,8	14,6	14,6
nach 1½ Tag 15,8″	14,6	14,8	14,8
nach 3 Tagen 17,0″	14,6	14,4	14,7
nach 5 Tagen 22,0″	14,6	14,4	
nach 10 Tagen 26,2″	14,8	14,7	
	14,6	14,5	
	14,4	14,5	
	14,8	14,6	
	14,8	14,6	
	14,7	14,5	
		14,5	

Weitere Messungen zu machen, war unmöglich, da der Ton die Röhre so verschmierte, daß das Passieren der Marken nicht mehr genau zu beobachten war.

5) 50 g Ton 44 ccm H_2O 20 ccm n/10 NaOH	6) 50 g Ton 32 ccm H_2O 32 ccm n/10 NaOH	7) 50 g Ton 20 ccm H_2O 44 ccm n/10 NaOH	8) 50 g Ton 64 ccm n/10 NaOH
15,0	16,0	18,4	23,2
14,8	15,8	18,0	23,0
15,0	15,8	17,4	22,4
15,0	15,8	17,0	22,4
14,8	15,8	17,2	22,0
14,8	15,4	17,0	22,0
15,0	15,4	16,4	22,0
15,0	15,6	16,4	21,6
14,8	15,6	16,4	21,4
15,0	15,4	16,0	21,4
14,8	15,2	15,6	21,2
15,0	15,4	16,0	21,6
15,0	15,2	16,0	20,8
14,8	15,0	15,8	20,2
14,8	15,2	16,2	20,2
15,0	15,2	16,0	20,2
15,0	15,4	15,8	20,2
14,8	15,0	15,8	20,2
	15,0	16,0	20,0
	15,2	15,8	19,6
	15,2	15,6	19,8
	15,2	16,0	20,0
	15,0	16,0	19,8
	15,0		19,6
	15,0		19,6
	15,0		19,4
	15,0		19,2
			19,6
			19,0
			19,0
			19,0
			19,0
			19,0
			19,0
			18,9
			19,2
			19,0
14,9	15,0	15,9	19,0

9) 50 g Ton
56 ccm H_2O
8 ccm n
NaOH

steif
nach 2 Std.
22,0
22,0
22,0
22,0
22,0
22,0
21,8
22,0
22,2
22,0

22,0

10) 50 g Ton
56 ccm H_2O
12 ccm n
NaOH

steif nach 1 Std.
30,0
33,0
35,2
36,4
39,0

Der Tonbrei ist so konsistent, daß er in immer erheblicherem Maße an der Rohrwand hängen bleibt.

Ton Nr.	sofort nach dem Zusammenrühren	nach 1 Tag	nach 2 Tagen	nach 3 Tagen	nach 9 Tagen
2	14,7	14,9	15,0	16,0	17,2
3	14,5	14,6	14,7	14,9	15,2
4	14,7	14,5	14,6	14,7	14,6
5	14,9	14,7	14,4	14,6	14,5
6	15,0	14,8	15,1	15,1	15,0
7	15,9	15,1	15,1	15,2	15,1
8	steif n. $^1/_2{}^h$ 19,0	16,5	16,4	16,4	16,3
9	„ n. 2^h 22,0	17,1	16,9	16,7	16,3
10	„ n. 1^h 30,0	20,1	19,2	18,4	17,75

Diese Untersuchung zeigt, daß die Rückverflüssigung erst ziemlich rasch vor sich geht, ohne dann aber selbst nach längerer Zeit ihr Ende zu erreichen. Sie tritt in Erscheinung bei allen Konzentrationen höher als die, welche das Verflüssigungsoptimum hervorruft. Konzentrationen niedriger als diese lassen eine mit zunehmender Zeit und abnehmender Konzentration immer deutlicher werdende Ansteifung erkennen. Dementsprechend wurde auch ein wässriger Tonbrei immer steifer, obgleich ich ihn sorgfältigst vor Wasserverlusten bewahrte. Dieses Moment erschien mir so wichtig, daß ich die ganze Versuchsreihe wiederholte und dabei noch geringere Alkalikonzentrationen in Betracht zog.

Versuchsreihe 16.

1a)	1b)	1c)
50 g Ton 61 ccm H_2O 3 ccm n/10 NaOH	50 g Ton 60 ccm H_2O 4 ccm n/10 NaOH	50 g Ton 59 ccm H_2O 5 ccm n/10 NaOH

sofort nach dem Zusammenrühren.

In 25 Minuten kontinuierlicher Gang von 18,6—31,4″	In 45 Minuten kontinuierlicher Gang von 16,4—19,4″	In 1 Stunde kontinuierlicher Gang von 15,4—17,4″
nach 7 Tagen 44″	nach 1 Tag 24,0″	nach 1 Tage 19,0″
	nach 3 Tagen 28,0″	nach 3 Tagen 22,0″

Ton Nr.	sofort nach dem Zusammenrühren	nach 12 Tagen ruhigen Stehens
1	15,6	16,9
2	14,9	15,5
3	14,8	15,3
4	15,0	14,8
5	15,1	15,0
6	15,4	15,1
7	16,4	15,3
8	steif nach 20′ ruhigen Stehens 18,7″	15,7

Nr.	50 g Ton	sofort nach dem Zusammenrühren	nach 4 Tagen	nach 25 Tagen
11	44 ccm H_2O 20 ccm n NaOH	steif	steif	21,8″
12	40 ccm H_2O 24 ccm n NaOH	steif	steif	41,2″
13	36 ccm H_2O 28 ccm n NaOH	steif	steif	1,33″
14	32 ccm H_2O 32 ccm n NaOH	steif	steif	steif

Der Versuch 17 bestätigt das Ergebnis des Versuchs 16 in vollem Umfange und es ist demnach als feststehende Tatsache zu betrachten,

daß Tonbreie mit Alkalikonzentrationen geringer als die, welche das Verflüssigungsmaximum hervorruft auch bei Ausschluß der Möglichkeit des Wasserverdunstens sich ansteifen und zwar so, daß die größte Ansteifung bei der geringsten Alkalikonzentration liegt.

Die Ueberlegungen bezüglich des Grundes dieser Ansteifung brachten mich der Enthüllung des Verflüssigungsproblems ein bedeutendes Stück näher. Welche Faktoren konnten ansteifend wirken? Einen Tonbrei hat man sich vorzustellen als ein System, in dem das Wasser das Dispersionsmittel und die Tonteilchen die disperse Phase bilden. Offenbar kann ich durch Verringerung des Dispersionsmittels die Konsistenz des Systems erhöhen. Ist aber diese Verringerung durch Verdunstung ausgeschlossen, so bleibt nur die Möglichkeit, daß die disperse Phase selbst das Wasser aufnimmt, daß sie quillt. Als quellbare Substanz würden in erster Linie in Frage kommen die kolloiden Allophanoide, diese Tonerde und Kieselsäure als Gelgemenge enthaltenden Substanzen; des weiteren die in dem von mir untersuchten Ton enthaltenen organischen Substanzen.

Die Ansicht, daß der Ton bei seinem Vermischen mit Wasser eine Quellung erfährt, ist nicht neu. Kosmann[1]) sagt in einer Arbeit über Bildung und Plastizität der Tone: „Es zeigt sich, daß die Moleküle der Tone das Wasser aufnehmen, dadurch eine Volumenvermehrung erfahren und infolgedessen ihren Zusammenhang sprengen. Es findet also eine wirkliche Einverleibung des Wassers statt." Weiterhin sagt Zschokke[2]) in seiner außerordentlich interessanten Arbeit: Untersuchungen über die Bildsamkeit der Tone. „Bei allen untersuchten Tonen ist von einer porösen verästelten Struktur der einzelnen Tonteilchen, wie sie besonders Olschewsky annimmt, nichts zu erkennen. Da die äußere Form der Tonteilchen keinen sicheren Anhaltspunkt zur Erklärung der Ursachen der Bildsamkeit bietet, so ist es wahrscheinlich, daß diese bzw. die diese bedingende starke Wassersaugekraft in einer besonderen chemischen Eigenschaft der Tonsubstanz ihren Grund hat". Zschokke hält es für sehr wohl möglich, daß mit dieser Wasseraufnahme der Tone eine oberflächliche Veränderung der Tonteilchen Hand in Hand geht und daß diese eine gelatinöse Beschaffenheit annehmen. Die Tonteilchen werden dadurch größer, gleichzeitig nimmt die liquide Wassermenge ab, alles Momente, welche die innere Beweglichkeit und Verschiebbarkeit der Tonmasse abnehmen lassen.

---

1) Tonind. Ztg. 1902, 660.

2) Baumaterialienkunde, 1902, Nr. 24, 25, 26; 1903, Nr. 1–2, 3, 4, 5, 6. Tonind. Ztg. 1905, 1657.

Nachdem ich so das Vorhandensein quellbarer Substanzen und deren Einfluß festgestellt hatte, fragte ich mich, in welcher Form sind die quellbaren Substanzen im Ton vorhanden? Werden sie durch den Mahl- und Siebprozeß vollkommen bloßgelegt oder befinden sie sich auch im Innern der so erzielten Teilchen? Die letztere Annahme erscheint wohl ohne weiteres als diejenige, welche die größere Wahrscheinlichkeit für sich hat; wir erkennen hiermit aber auch den großen Einfluß der Zeit auf den vollständigen Verlauf der Quellung sowohl, als auch der Erscheinungen, welche von dieser wieder abhängig sind. Insbesondere ist da zu nennen die chemische Einwirkung der höheren Alkalikonzentrationen, das Auflösen der Humussubstanz zu Alkalihumat. Indem aber die im Ton aufs feinste verteilte Humussubstanz gelöst wird, findet eine Aufspaltung der Tonteilchen statt, zugleich wird aber auch die Menge des als Schutzkolloid wirkenden Alkalihumats vermehrt. Wir erkennen leicht, daß diese beiden Reaktionen in ihrem Verlaufe darauf hinzielen, den Tonbrei flüssiger erscheinen zu lassen; hängt die „Flüssigkeit" eines dispersen Systems, abgesehen von der Zähigkeit des Dispersionsmittels, doch von der größeren oder geringeren Beweglichkeit der dispersen Teilchen ab, und diese Beweglichkeit wird wachsen mit abnehmender Größe der Teilchen und mit zunehmender Menge des Schutzkolloids, welches sie vor der koagulierenden Wirkung höherer Elektrolytkonzentrationen schützt.

Damit sind alle Faktoren gegeben, die Erscheinungen der Alkaliwirkung auf humussubstanzhaltigen Ton zu erklären, sie ergeben sich als die Folgen der Einflüsse:

1. des in geringeren Konzentrationen suspendierend resp. verflüssigend, in höheren Konzentrationen koagulierend resp. ansteifend wirkenden Alkalis,

2. der chemischen Einwirkung höherer Alkalikonzentrationen (Humatbildung),

3. der Quellung,

4. der Schutzkolloide.

Die Beziehungen dieser Einflüsse zueinander wird uns leicht durch folgende Betrachtung klar. Die Quellung wird im wesentlichen von der vorhandenen Alkalikonzentration unabhängig sein, je weiter sie aber fortschreitet, desto größer ist die Möglichkeit der chemischen Einwirkung des Alkalis und es ist offenbar nur eine Frage von dessen Konzentration, welcher Einfluß der vorherrschende sein wird; die

Ansteifung infolge Quellung oder die Verflüssigung infolge chemischer Wirkung. Mit dem fortschreitenden Verlauf dieser chemischen Reaktion unterliegt auch der rein physikalische Einfluß des Alkalis einer zeitlichen Aenderung, denn durch die chemische Reaktion verschwinden allmählich $(OH)^-$ und die übrig bleibenden $(OH)^-$ sehen sich einer ständig wachsenden Oberfläche gegenüber, die außerdem durch steigende Mengen Alkalihumat geschützt wird.

Die Rückverflüssigung insbesondere findet also dann folgende Erklärung:

Durch die hohe Alkalikonzentration werden die durch den Mahl- und Siebprozeß erhaltenen Teilchen rein elektrostatisch ausgefällt. Dies tritt in Erscheinung als Ansteifung. Die Tonteilchen quellen des weiteren allmählich, in dem Maße aber, wie die Quellung stattfindet, kommt es auch zur chemischen Einwirkung des Alkalis; es folgt Herabsetzung der Alkalikonzentration, Entwicklung größerer Oberflächen, Erhöhung der Menge des suspensionbefördernden Alkalihumats. Diese drei Momente wirken gemeinsam der Ansteifung entgegen und können diese bei geeignet gewählter Anfangskonzentration des Alkalis aufheben, es tritt Verflüssigung ein.

Diese Erklärung des Rückverfüssigungsvorgangs beruht im Grunde auf der Annahme, daß die Humussubstanz im Ton aufs feinste verteilt, als eingetrocknetes Gel vorhanden ist und daß die Tonteilchen, die durch den Mahl- und Siebprozeß erhalten werden, bei der Rückverflüssigung eine weitere Aufteilung erfahren. Um diese Annahme zu stützen, muß ich den Beweis bringen, daß ein Kaolin, dem ich feste Humussubstanz in geeigneter Form hinzufüge, ein dem Ton ganz ähnliches Verhalten zeigt, während ein Kaolin, zu dem ich die Humussubstanz als kolloide Lösung gebe, sich von diesem wesentlich unterscheiden muß. Es sei hier schon gesagt, daß die Versuche durchaus das erwartete Resultat ergaben.

Versuchsreihe 17.

Verflüssigungsversuche mit Breien, welche Kaolin—Humussubstanz—Alkali enthalten.

Nach dem eben Gesagten war ein künstlicher Ton herzustellen aus Kaolin und Humussubstanz. Ich verrührte Seilitzer Erde in einer Reibschale mit 0,1 Proz., kolloider Humussubstanz, (in Suspension) dampfte auf dem Wasserbade unter öfterem Verreiben zur Staubtrockne und trieb das erhaltene Produkt durch das gleiche Sieb, welches der zu

meinen Untersuchungen benutzte Ton hatte passieren müssen. Das so erhaltene Pulver nenne ich in der Folge kurz künstlicher Ton, wobei ich mir jedoch bewußt bin, daß es streng genommen einem Ton im Sinne der Stremme'schen Definition nicht entspricht. Dieser künstliche Ton zeigte die Farbe des natürlichen Tones mit einem Stich ins Rötlichbraune. Er war bedeutend weniger voluminös als die Seilitzer Erde, aus der er hergestellt war; die kräftig zusammengerüttelten Volumen gleicher Gewichtsmengen verhielten sich wie 2:3, das spezifische Gewicht beider, wie auch das des natürlichen Tones war 2,45. Mit diesem Ton stellte ich Verflüssigungsversuche an unter Einhaltung der Verhältnisse des Versuchs 16. Die gefundenen Werte sind in nachstehender Tabelle 17 enthalten und lassen erkennen, daß sich der künstliche Ton tatsächlich prinzipiell genau wie der natürliche Ton verhält.

Tabelle 17.

	Sofort nach dem Zusammerühren	nach 3 Tagen	nach 9 Tagen	nach 19 Tagen
1) 50 g künstl. Ton 58 ccm H_2O 6 ccm n/10 NaOH	In 15' Gang von 18,2—21,4"	23,0"	32,7"	—
2) 55 ccm H_2O 9 ccm n/10 NaOH	16,2"	16,6"	16,8"	18,6"
3) 52 ccm H_2O 12 ccm n/10 NaOH	15,6"	15,7"	15,8"	16,3"
4) 44 ccm H_2O 20 ccm n/10 NaOH	In 15' Gang von 16,8—16,4"	15,2"	14,8"	—
5) 32 ccm H_2O 32 ccm n/10 NaOH	In 15' Gang von 20,0—17,9	15,5"	15,3"	—
6) 20 ccm H_2O 44 ccm n/10 NaOH	steif, 2' geschüttelt, in 10' von 24,8—23,0	15,8"	15,7"	15,6"
7) 64 ccm n/10 NaOH	steif, 2' geschüttelt, 48"	16,0"	16,0"	16,0"
8) 52 ccm H_2O 12 ccm n NaOH	steif, 17	17,7"	17,2"	—

Zum Unterschiede zeige ich das Verhalten eines alkalischen Kaolinbreies, dem ich 0,1 Proz. Humusubstanz als kolloide Lösung beim Zusammenrühren zusetzte. Siehe folgende Tabelle 18.

Versuchsreihe 18.

Tabelle 18.

	Sofort nach dem Zusammenrühren	nach 2 Tagen	nach 11 Tagen	nach 16 Tagen
1) 50 g Seilitzer Erde 58 ccm H_2O 6 ccm n/10 NaOH	21,45"	21,5"	—	—
2) 55 ccm H_2O 9 ccm n/10 NaOH	16,8"	16,4"	16,5"	17,2"
3) 52 ccm H_2O 12 ccm n/10 NaOH	15,9"	15,8"	16,2"	16,4"
4) 44 ccm H_2O 20 ccm n/10 NaOH	In 20' Gang von 16,8—15,7	15,4"	15,5"	—
5) 32 ccm H_2O 32 ccm n/10 NaOH	In 25' Gang von 16,8—15,6	15,6"	15,6"	15,3"
6) 20 ccm H_2O 44 ccm n/10 NaOH	In 20' Gang von 18,0—16,7	16,0"	16,0"	15,9"
7) 64 ccm n/10 NaOH	In 20' Gang von 19,8—17,4	16,3"	16,3"	16,3"
8) 52 ccm H_2O 12 ccm n NaOH	In 20' Gang von 21,8—20,0	19,0"	18,7"	—

Bei der Betrachtung der Ausflußzeiten, welche die Kaolinbreie nach Versuchsreihe 17 und 18 kurz nach ihrem Zusammenrühren zeigen, finden wir, daß tatsächlich die physikalische Beschaffenheit der Humussubstanz von ausschlaggebendem Einfluß ist.

Die Breie aus künstlichem Ton und Alkali sind steif, während die entsprechenden Breie aus Kaolin und kolloider Humuslösung Ausflußzeiten ergeben, welche den von beiden Ansätzen schließlich erreichten Entwerten ziemlich nahe liegen. Der vorhandene Gang der

Ausflußzeiten läßt sich unschwer damit erklären, daß die aufspaltende Wirkung der alkalischen Humuslösung immerhin auch von der Zeit abhängig ist. Uebrigens zeigen auch die Systeme aus reiner Seilitzer Erde und Alkali diese Zeitwirkung, wie aus folgendem Versuch hervorgeht.

Versuchsreihe 19.

Reine Seilitzer Erde unter Einhaltung der Konzentrationsverhältnisse der Versuchsreihen 17 und 18 zu verflüssigen, gelang nicht. Um eine Ausflußzeit zu erzielen, die den bisher erreichten ähnlich war, mußte ich zu 50 g fester Substanz statt 64 ccm Flüssigkeit, 100 ccm geben.

Tabelle 19.

	Sofort nach dem Zusammenrühren	nach 1 Tage	nach 5 Tagen	nach 10 Tagen
1) 50 g Seilitzer Erde 100 ccm H_2O	2'53"	—	—	5'
2) 94 ccm H_2O 6 ccm n/10 NaOH	2'23"	43,6"	42,5"	1'5"
3) 91 ccm H_2O 9 ccm n/10 NaOH	1'35"	25,0"	22,0"	27,0"
4) 88 ccm H_2O 12 ccm n/10 NaOH	In 15' Gang von 1'34"—1'9"	22,0"	18,0"	19,2"
5) 80 ccm H_2O 20 ccm n/10 NaOH	In 15' Gang von 1'13"—52'2"	18,2"	16,1"	15,9"
6) 68 ccm H_2O 32 ccm n/10 NaOH	In 20' Gang von 4'10"—1'13"	18,1"	15,3"	14,6"
7) 56 ccm H_2O 44 ccm n/10 NaOH	In 20' Gang von 4'20"—1'4"	19,2"	16,3"	14,9"
8) 92 ccm H_2O 8 ccm n NaOH	In 25' Gang von 6'20"—1'25"	22,5"	18,8"	18,4"
9) 84 ccm H_2O 16 ccm n NaOH	In 25' Gang von 7'50"—1'1"	20,7"	19,0"	18,8"
10) 68 ccm H_2O 32 ccm n NaOH	In 25' Gang von 1'4"	28,8"	26,2"	26,2"

Der Versuch 19 ergibt, daß sich die Seilitzer Erde durch Alkali ebenfals verflüssigen läßt, wenn auch in bedeutend geringerem Maße, als wenn ihr Humussubstanz zugesetzt ist. Diese Verflüssigung läßt sich wohl ebenfalls mit Recht auf eine Adsorption der (OH) zurückführen. Hatte ich doch früher gefunden, daß das System NaOH — Seilitzer Erde ein Adsorptionsgleichgewicht darstellt. Der Gang der einzelnen Versuche dürfte als eine allmählich erfolgende bessere Durchdringung der Kaolinteilchen zu deuten sein.

Eine weitere Stütze für meine Erklärung der Rückverflüssigung ergeben die folgenden Versuche. Gebe ich zu dem natürlichen oder dem künstlichen Ton so viel Alkali, daß die größte Verflüssigung erzielt wird, so geschieht dies ohne Ueberschreitung des Zustandes der Ansteifung; eine wesentliche Aufspaltung der Tonteilchen darf also noch nicht stattgefunden haben, d. h. in derem Inneren befindet sich noch Humussubstanz, die eben deshalb keine Schutzwirkung auszuüben vermag. Erhöhe ich demnach die Alkalikonzentration eines derartigen Breies in geeigneten Grenzen, so muß Ansteifung und schließlich Rückverflüssigung eintreten, ganz im Gegensatz zum Verhalten eines alkalischen Kaolinbreies, dem ich die Humussubstanz als kolloide Lösung zusetzte, wobei sie von vornherein das Maximum der schützenden und aufteilenden Wirkung entfalten kann.

Die Versuche bestätigten diese Erwartung durchaus.

Versuchsreihe 20.

Natürlicher Ton + Alkali.
50 g Ton
44 ccm H_2O
20 ccm n/10 NaOH

Zusammengerührt $10^h\,33'$, die erste Messung erfolgte $10^h\,36'$

	16,2″
	15,4″
	15,4″
	15,4″
	15,6″
	15,4″
	15,4″
$10^h\,48'$	15,4″
	15,4″

$10^h\,48'$ gab ich 8 ccm n-Natronlauge zu. Der Brei wurde steif, es trat allmählich Rückverflüssigung ein, so daß nach einer Stunde folgende Ausflußzeiten gemessen werden konnten:

nach 1 Stunde	20,2″	nach 2 Tagen	16,2″
	20,0″		16,4″
	20,0″		16,4″
	20,2″		16,4″
	20,0″		16,2″
	20,2″		16,4″
	20,1″		16,4″

Künstlicher Ton + Alkali.

Der künstliche Ton verhielt sich prinzipiell genau so wie der natürliche.

50 g künstlicher Ton
44 ccm H_2O
20 ccm n/10 NaOH

Zusammengerührt 6^h 10′, die erste Messung erfolgte 6^h 20.

17,4″
17,0″
16,8″
16,6″
16,4″

6^h 25′ gab ich gemäß Ansatz 1 8 ccm n NaOH zu. Der Brei wurde steif, nach 8 Minuten kräftigen Schüttelns ergaben sich folgende Ausflußzeiten:

38,4″	19,6″	nach 1 Tage	nach 4 Tagen
30,4″	18,8″	16,2″	15,8″
26,0″	18,8″		
23,6″	18,7″		
22,8″	18,7″		
22,5″	18,8″		
21,5″	18,9″		
21,2″	18,7″		
20,6″	18,7″		
19,8″	18,8″		
20,0″	18,7″ = 7^h		
	18,8″		

Der Versuch 20 zeigte das Verhalten von Tonbreien, die sich im Verflüssigungsoptimum befanden. Von solchen Breien, die eine Rückverflüssigung durchgemacht hatten, war nach meiner Erklärung dieses Vorgangs zu erwarten, daß sie bei erneuter Zugabe von NaOH flüssig bleiben würden. Folgender Versuch bestätigt diese Folgerung.

Versuchsreihe 21.

Als Ausgangsmaterial diente der Ansatz 8 der Versuchsreihe 15, bestehend aus 50 g Ton + 64 ccm n/10 NaOH. Dieser Brei war sofort nach dem Zusammenrühren steif gewesen und hatte nach 1/2 Stunde eine Ausflußzeit von 19,0", nach 9 Tagen eine solche von 16,3". Ich setzte ihm 3,6 ccm n NaOH zu, so daß im ganzen auf 50 g Ton 10 ccm n NaOH kamen. Demgemäß war er zwischen die Ansätze 9 und 10 der Versuchsreihe 15 einzurangieren, die sofort nach dem Zusammenrühren steif waren und nach einem Tage eine Ausflußzeit von 17,1 bzw. 20,1" ergaben. Der Tonbrei Nr. 8 mit dem nachträglichen Zusatz von 3,6 ccm n NaOH zeigte sofort nach dem Zusammenrühren

16,6"	nach 19 Tagen
16,8"	16,3"
16,8"	
16,8"	
16,8"	
16,8"	
16,8"	
16,8"	
16,8"	

Es findet also tatsächlich so gut wie keine Ansteifung statt.

Alkalische Tonbreie im elektrischen Spannungsgefälle.

Man könnte vielleicht meinen, die Rückverflüssigung bestehe in einer elektrischen Umladung, und zwar derart, daß der Ton, der sich bei geringen Alkalikonzentrationen negativ ladet, bei höheren eine positive Ladung annimmt. Der Zustand der Ansteifung würde dann der elektrischen Neutralität entsprechen. Man könnte aber auch annehmen, der durch Alkali anfänglich versteifte Brei sei positiv geladen und die Rückverflüssigung sei zu deuten als eine Rückerteilung der negativen Ladung durch allmähliche Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts, ohne daß dabei die Tonteilchen eine Veränderung erfahren müßten, wie sie von mir angenommen wird, denn es wäre ja möglich, daß bei genügend hohen Alkalikonzentrationen in überwiegendem Maße die Natriumionen adsorbiert würden und den Ton, der bei niederen Alkalikonzentrationen den $(OH)^-$ den Vorzug gibt, sich also negativ lädt, in seiner negativen Ladung abschwächte oder elektrostatisch neutralisierten oder gar positiv auflüden. Die Periode der Ansteifung wäre aber dann, wenn von einer Veränderung der Tonteilchen abgesehen wird, an eine bestimmte Alkalikonzentration geknüpft und es

dürfte nicht zwei Tonbreie geben, die bei gleicher Alkalität sowohl steif, als auch flüssig sein können. Es ist dies aber tatsächlieh der Fall. Betrachten wir den Ton Nr. 8 der Versuchsreihe 15 = Nr. 6 der Versuchsreihe 3, so ist im Sinne der eben gekennzeichneten Anschauung zu sagen, der Tonbrei ist deshalb anfänglich steif, weil er bei dieser Alkalikonzentration infolge der vermehrten oder vorzugsweisen Adsorption der Natriumionen elektrostatisch neutralisiert oder positiv geladen ist. Erst bei sinkender Konzentration infolge Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wird wieder ein Gebiet erreicht, in dem die $(OH)^-$ hauptsächlich adsorbiert werden. Der Ton erscheint dann negativ geladen, also flüssig. Wie wäre es dann aber zu erklären, daß der Ton Nr. 10 der Versuchsreihe 15 = Nr. 7 der Versuchsreihe 3, nach seiner Rückverflüssigung eine Alkalikonzentration zeigt, die sogar noch höher ist als die Anfangskonzentration des Tones Nr. 8? Die einzelnen Daten dieser beiden Breie sind die folgenden:

		Sofort nach dem Zusammenrühren	nach 9 Tagen
Ton Nr. 8	50 g Ton 64 ccm n/10 NaOH	steif	16,3″
Ton Nr. 10	50 g Ton 12 ccm n/10 NaOH 52 ccm H_2O	steif	17,75″

Titer der alkalischen Lösung

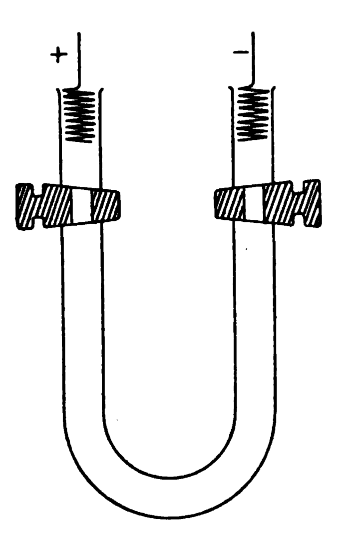
des Tones Nr. 8′		des Tones Nr. 10	
vor der Adsorption	nach der Adsorption	vor der Adsorption	nach der Adsorption
0,999 n.	0,305 n.	1,86 n.	1,07 n.

Aus dem Vergleich dieser beiden Tonbreie folgt, daß zwischen dem Ton vor und nach der Verflüssigung ein tiefgreifender Unterschied bestehen muß — während der Verflüssigung muß der Ton eine Veränderung erfahren, die ihn befähigt, bei Alkalikonzentrationen in Suspension zu bleiben, die ihn ohne diese vorausgegangene Veränderung ausfällen würden. Aus der Tatsache nun, daß das System Ton—Alkali, abgesehen von Abweichungen, deren Natur von mir aufgeklärt wurde, ein Adsorptionsgleichgewicht darstellt, folgt aber, daß diese Veränderung hauptsächlich struktureller Natur sein muß; wir sehen uns demnach auch hier zu der von mir gemachten Annahme hingedrängt.

Die andere Auffassung, der verflüssigte Ton sei positiv geladen und die Ansteifung entspreche der elektrischen Neutralität, läßt sich leicht widerlegen durch Bestimmung des kataphoretischen Wanderungssinnes alkalischer Tonbreie.

In ein Gefäß beistehend skizzierter Form brachte ich nacheinander Tonbreie folgender Zusammensetzung:

50 g Ton +	58 ccm H_2O +	6 ccm	n/10 NaOH	
	52 „ „	12 „	„ „	
	49 „ „	15 „	„ „	
	32 „ „	32 „	„ „	
		64 „	„ „	} rück-
	44 „ „	20 „	n NaOH	} verflüssigt.



Der angelegte Spannungsunterschied betrug 72 Volt. Die Breie erwiesen sich dabei sämtlich als negativ geladen, was sich teils durch Wandern der Tonsäule nach der Anode, teils auch durch Verschieben der Flüssigkeitsmenisken nach der Kathode zu kundgab. Ebenso erwies sich in den Systemen Seilitzer Erde—Alkali, Seilitzer Erde—Wasser, künstlicher Ton—Wasser die disperse Phase als negativ geladen. Das Gleiche gilt von den Systemen künstlicher Ton—Kalkhydrat—Wasser gemäß Versuchsreihe 9. Hierbei ist jedoch zu bemerken, daß die Systeme 7 und 8 dieses Versuches bei der Spannung von 72 Volt überhaupt keine Wanderung erkennen ließen.

Ueber den Zusammenhang zwischen Tonsuspension und verflüssigtem Tonbrei.

Wie schon erwähnt, stand M. Böttcher auf dem Standpunkt, daß die Wassermenge die Wirkung des Alkalis auf den Ton nicht beeinträchtige, sondern ihr nur eine andere Erscheinungsform gebe, das Maßgebende sei das absolute Verhältnis Ton—Alkali. Es bestand infolgedessen für ihn eine strenge Parallelität zwischen Suspension und Verflüssigung. Verflüssigte Tonbreie mußten nach seiner Meinung beim Verdünnen in irgend einem Verhältnis in Suspension gehen, steife Breie mußten sich absetzen.

Rein theoretisch ist dazu zu sagen: setzt sich ein Stoff mit einem Elektrolyten ins Adsorptionsgleichgewicht, so ist einzig und allein das Verhältnis $\frac{x}{m} : c$ nach der bekannten Adsorptionsformel bestimmend dafür, ob der Stoff in Suspension geht oder nicht. Dieses Verhältnis ist charakteristisch für jeden Stoff und jeden Elektrolyten und kann innerhalb gewisser Grenzen schwanken. Finde ich, daß ein Stoff in Suspension geht, wenn die Konzentration nach der Einstellung des Gleichgewichts $c = 1$, so ist es offenbar ganz gleichgültig, ob der Stoff in 1000 ccm von der Konzentration c oder in 1000 . x ccm verteilt ist. Das Verhältnis $\frac{x}{m} : c$ bleibt ja dabei unverändert, während das absolute Verhältnis m : v . c, wobei v das Volumen in ccm bedeutet, in sehr weiten Grenzen schwanken kann. Dieses absolute Verhältnis erscheint demnach für das Bestehen oder Nichtbestehen einer Suspension durchaus nicht maßgebend und es muß möglich sein, durch zweckentsprechendes Verdünnen einen Ton, der infolge zu starker Alkalikonzentration ausgefällt wurde, bleibend zu suspendieren, und fernerhin einen suspendierten Ton wieder zum Absetzen zu bringen.

Diese Folgerungen zu bestätigen und überhaupt einen Einblick in den Verflüssigungsvorgang zu gewinnen, ist der Zweck der nachstehend beschriebenen Versuche.

a) Je 2 ccm eines rückverflüssigten Tonbreies bestehend aus 25 g Ton, 8 ccm n NaOH, 24 ccm H_2O versetzte ich mit steigenden Mengen Wasser:

0,5 ccm	3,5 ccm	7,0 ccm
1,0 „	4,0 „	8,0 „
1,5 „	4,5 „	9,0 „
2,0 „	5,0 „	11,0 „
2,5 „	5,5 „	15,0 „
3,0 „	6,0 „	

schüttelte kurz kräftig durch und beobachtete das Absitzen. Es erfolgte bis zu dem Ansatz, dem ich 4,5 ccm H_2O zugesetzt hatte; die Ansätze mit höherem Wasserzusatz erschienen suspendiert. Nach M. Böttcher war zu erwarten, daß sich alle Ansätze gleich verhalten würden, war es doch ein verflüssigter Ton, der als Ausgangsmaterial diente.

b) In einem weiteren Versuche verdünnte ich je 1 ccm eines steifbleibenden Tonbreies, hergestellt aus 25 g Ton, 15 ccm n NaOH, 15 ccm n H_2O in zunehmendem Maße und fand, daß von der Verdünnung mit 23 ccm ab Suspension eintrat. Nach M. Böttcher dürfte dies nicht der Fall sein, da der unverdünnte Tonbrei steif blieb.

c) Zu je 1 g Ton gab ich steigende Mengen Aetznatron (1,3 ccm n/10 NaOH bis 9,00 ccm n/10 NaOH) und füllte auf 10 ccm auf und zwar arbeitete ich so, daß ich zuerst das erforderliche Wasser zugab und dann die n/10 NaOH. Im Sinne der Böttcher'schen Anschauung mußt das Adsorptionsgleichgewicht sich in kürzester Frist einstellen, da ja die einzelnen Systeme sehr dünnflüssig waren und einer leichten Durchdringung des Tones nichts im Wege stand. Dementsprechend durften auch die Suspensionserscheinungen sich mit der Zeit nicht wesentlich ändern. Der Versuch ergibt aber das Gegenteil. Je länger ich die einzelnen Ansätze schüttelte, bei desto höheren Alkalikonzentrationen blieb die Suspension erhalten. Die alkalische Lösung nahm dabei eine mit der Menge des Alkalis zunehmende braune Färbung an, und ich vermutete, daß die Auflösung des diese Färbungen verursachenden Stoffes in irgend einem Zusammenhange stehen müsse mit der allmählich erfolgenden Suspendierung und wohl auch mit der Verflüssigung. Die gelöste Substanz erwies sich übrigens als Alkalihumat.

Um mich näher über diesen Zusammenhang zu unterrichten, stellte ich folgenden Versuch an. Ich nahm je 2 ccm eines rückverflüssigten Tonbreies (25 g Ton, 8 ccm n NaOH, 24 ccm H_2O) und verdünnte in steigendem Maße mit Wasser = Reihe I. Ferner gab ich zu je 2 ccm eines wässerigen Tonbreies (25 g Ton und 32 ccm Wasser) = Reihe III und zu je 2 ccm eines Tonbreies, der durch Alkali direkt verflüssigt worden war (25 g Ton, 6 ccm n/10 NaOH, 26 ccm H_2O) = Reihe II, so viel Alkalilösung und so viel Wasser, daß die so gebildeten drei Reihen in den entsprechenden Einzelansätzen das gleiche Verhältnis Ton : Alkali : Wasser zeigten; die Verdünnungsverhältnisse waren 2 ccm Brei + 1,0; 2,0; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0; 12,0; 14,0; 17,0; 20,0 ccm H_2O.

Die drei Reihen schüttelte ich von Zeit zu Zeit gleichmäßig kräftig durch und beobachtete den Gang der Suspendierung. Nachdem

die einzelnen Ansätze angestellt und genügend geschüttelt waren, überließ ich sie drei Tage sich selbst; die Reihe I hatte sich dann bis 4,0 vollkommen klar abgesetzt. Höhere Verdünnungen zeigten zunehmende Trübung der überstehenden alkalischen Lösung; von 9,0 ab war auch in der Durchsicht keine Trennungsfläche mehr zu erkennen.

Reihe II: vollkommen klar bis 10; dann zunehmend getrübt, bei 20 keine Trennungsfläche mehr sichtbar.

Reihe III: vollkommen klar bis 12, dann zunehmend getrübt, aber selbst bei 20 ist die Trennungsfläche noch bemerkbar. Die wässerigen Schichten waren bei Reihe I ziemlich gleichmäßig braun, bei Reihe II bedeutend heller, bei Reihe III farblos.

Die drei Reihen zeigen also trotz gleichen Verhältnisses Ton—Alkali—Wasser sehr verschiedenes Verhalten. Je öfter ich aber schüttelte, desto dunkler wurden die wässerigen Schichten der Reihen II und III und in umso schwächeren Verdünnungen machte sich die Suspendierung bemerkbar und zwar so, daß die Reihe II immer etwas voraus war. Nach drei Wochen waren sich alle drei Reihen in jeder Beziehung vollkommen gleich; Reihe I hatte sich nur wenig geändert; ich mußte daraus schließen, daß der Ton der Reihen II und III eine Veränderung erfahren hatte, welche der Ton der Reihe I schon in dickem Brei durchgemacht hatte. Die sichtbare Veränderung war die Lösung der Humussubstanz; beim Rückverflüssigen eines angesteiften Tonbreies ging also Alkalihumat in Lösung. Die weitere Ueberlegung bezüglich der Art und Weise dieser Lösung brachte mich dann auf die schon angeführte Annahme der Aufspaltung der durch den Mahl- und Siebprozeß erhaltenen Tonteilchen infolge Bildung des Alkalihumats und der daraus folgenden allmählichen Entfaltung dessen Schutzwirkung.

Diese Versuche sind samt und sonders eine Widerlegung der Böttcher'schen Anschauung, daß strenge Parallelität zwischen Suspension und Verflüssigung eines Tonbreies bestehe, und es fällt damit die Hauptstütze für die Böttcher'sche Erklärung des Verflüssigungs- und Rückverflüssigungsvorgangs.

Meine Versuche bringen mich zu folgender Erklärung des Verflüssigungs- und Rückverflüssigungsvorgangs.

Bringe ich zu Tonpulver, wie es beim Mahl- und Siebprozeß erhalten wird, geeignet konzentrierte Alkalilösung, so adsorbieren die Tonteilchen die $(OH)^-$, laden sich dadurch auf, stoßen sich ab — die Masse erscheint infolge der leichteren Beweglichkeit der Tonteilchen flüssig. Mit der Zeit tritt sodann Ansteifung ein infolge Quellung der Tonteilchen. (Unter anderem quillt auch die Humus-

substanz, die auf der Oberfläche der Tonteilchen sitzt — sie wird dadurch befähigt, Alkalihumat zu bilden. Es wird aber sicherlich nur sehr wenig Alkali sein, das auf diesem Wege aus dem Adsorptionsgleichgewicht verschwindet, denn das Alkalihumat, das unter den eben gekennzeichneten Verhältnissen an und für sich nur in geringem Maße entstehen kann, ist weitgehend hydrolytisch gespalten, liefert also $(OH)^-$ wieder zurück.) Mit steigender Alkalimenge steigt zunächst deren suspendierender Einfluß und dieser wird so beträchtlich, daß die Ansteifung infolge Quellung immer weniger bemerkbar wird; zudem findet ja auch jetzt schon, allerdings noch in sehr geringem Umfange, die Aufspaltung der Tonteilchen infolge Herauslösen der Humussubstanz statt, welche eine Verflüssigung im Gefolge hat. Beim Verflüssigungsmaximum halten sich die beiden Einflüsse Quellung und Aufspaltung das Gleichgewicht; dabei ist aber die Aufspaltung immer noch wenig erheblich, sie tritt erst wesentlich in Erscheinung bei der Rückverflüssigung. Erhöhe ich nämlich die Alkalikonzentration über die optimale hinaus, so findet Koagulation der einzelnen Tonteilchen = Ansteifung des Tonbreies statt. Das Alkali löst allmählich die an der Grenzfläche Ton — Alkali quellende Humussubstanz. Habe ich nun eine genügend hohe Alkalikonzentration angewandt, so verdrängen die $(OH)^-$ das schützend wirkende Alkalihumat von der adsorbierenden Oberfläche, ein Grund mehr, daß der Tonbrei steif wird.

Durch die hohe Alkalikonzentration ist aber auch die erhöhte Möglichkeit einer weitergehenden Aufspaltung der Tonteilchen gegeben — es kommen ganz neue adsorbierende Oberflächen mit der Alkalilösung in Berührung, die Menge des schützend wirkenden Alkalihumats wird erhöht — der Ton wird allmählich wieder in den als flüssig gekennzeichneten Zustand übergeführt. Er ist rückverflüssigt. Mit noch mehr steigender Alkalikonzentration wird die Rückverflüssigung allmählich geringer werden, denn 1. hat die Vermehrung des Alkalihumats eine Grenze, die durch den Gehalt des Tones an Humussubstanz gegeben ist, 2. wird mit steigender $(OH)^-$-Konzentration immer weniger Alkalihumat adsorbiert bleiben und 3. wird bei umso höheren $(OH)^-$-Konzentrationen deren Verminderung infolge Auftretens neuer Oberflächen keine auch nur annähernd entsprechende Herabsetzung der Menge der adsorbierten $(OH)^-$ bedingen. Der Tonbrei bleibt dann eben steif.

Zusammenfassung.

Ich stellte fest, daß die Systeme

NaOH—Ton

$Ca(OH)_2$—Ton

NaOH—Seilitzer Erde mit und ohne Humussubstanz

NaOH—Kohle mit und ohne Humussubstanz

im wesentlichen Adsorptionsgleichgewichte darstellen. Der Humussubstanzgehalt der Systeme NaOH—Ton, NaOH—Seilitzer Erde mit Humussubstanz prägt sich in dem Verlauf der logarithmischen Adsorptionskurven aus durch einen steilen Abfall nach der Seite der höheren NaOH-Konzentrationen und ein abgeflachtes Ansteigen nach der Seite der höheren NaOH-Konzentrationen. Der steile Abfall zeigt sich in besonders prägnanter Form beim System $Ca(OH)_2$—Ton; die Gegenwart der Humussubstanz vermag ihn aber nicht vollkommen zu erklären, es muß vielmehr eine chemische Einwirkung des $Ca(OH)_2$ auf die mineralischen Bestandteile des Tones angenommen werden. Beim System NaOH—Kohle—Humussubstanz bedingt die Humussubstanz eine Erhöhung der Adsorptionskonstante β. Ich konnte zeigen, daß dieser ungleiche Einfluß der Humussubstanz seine Ursache hat in der verschieden starken Adsorptionskraft des Adsorbens gegenüber dem Alkalihumat.

Nach meinen Untersuchungen sind Suspension und Verflüssigung eines Tone einander nicht parallel verlaufende Erscheinungen; der jeweilige Grad der Verdünnung ist von wesentlichem Einfluß.

Ich maß die Ausflußgeschwindigkeiten alkalischer Tonbreie und fand, daß die Konzentration, niedriger als diejenige, welche das Verflüssigungsoptimum hervorruft, eine mit zunehmender Zeit und abnemender Konzentration immer deutlicher werdende Ansteifung erkennbar ist, während bei höheren Konzentrationen als die optimale, nach anfänglicher Ansteifung eine Verflüssigung („Rückverflüssigung") stattfindet, welche erst ziemlich rasch verläuft, ohne dann aber selbst nach längerer Zeit ihr Ende zu erreichen. Diese Erscheinungen konnten ihre Erklärung finden einmal in der Quellbarkeit des Tones, ein andermal in dem allmählichen Lösen der Humussubstanz zu Alkalihumat, der damit verknüpften Aufspaltung des Tones und der entsprechend der Lösung der Humussubstanz sich steigernden Schutzwirkung des Alkalihumats. Ich konnte nachweisen, daß die Erscheinung der Rückverflüssigung gebunden ist an das Vorhandensein der Humussubstanz als eingetrocknetes Gel und kam schließlich zu einer Erklärung der Wirkung des Alkalis auf den Ton.

Weitere Beiträge zur Behandlung der Nephritis und verwandter Erscheinungen.

Von Martin H. Fischer[1]). (Eingeg. am 14. Dez. 1912)
(Aus dem Joseph Eichberg-Laboratorium für Physiologie an der Universität Cincinnati, Ver. St. v. Amerika.)

I. Einleitung.

Vor nunmehr über zwei Jahren wurde auf der Grundlage meiner kolloidchemischen Betrachtungsweise über die Natur und Ursachen der Nephritis der erste Versuch unternommen, diese Anschauungen auch zur Unterstützung in der Klinik zu verwerten. Vor Jahresfrist versuchte James J. Hogan als erster eine akute Nephritis mit vollständiger Urinverhaltung durch Injektion einer hypertonischen Natriumchloridlösung, welche Natriumkarbonat enthielt, zu lindern. Seitdem sind die von mir vorgeschlagenen einfachen Behandlungsgrundsätze an vielen Privat- und Krankenhauspatienten erprobt worden, so daß man bezüglich ihres tatsächlichen Wertes bereits zu einigen Schlußfolgerungen gelangen konnte. Ich beabsichtige daher, diese Fragen im folgenden kurz zu behandeln. Zugleich möchte ich dem Ersuchen zahlreicher Mediziner entsprechen, nämlich die nach unserer Meinung erfolgreichsten Wege in der Behandlung solcher Fälle in näheren Details als bisher zu skizzieren; ich möchte dabei auch einige Krankengeschichten zur Illustration meiner Ausführungen mit heranziehen.

Bezüglich der ausführlichen Entwicklung meiner kolloidchemischen Anschauungen über Natur und Ursache der Nephritis muß ich den Leser jedoch auf unsere entsprechenden voraufgehenden Veröffentlichungen verweisen[2]). In kurzen Zügen können wir sie etwa folgendermaßen skizzieren: Sämtliche Anzeichen und Symptome einer

---

[1]) Uebersetzt von Hans Brehm (Dresden).

[2]) Martin H. Fischer, Das Oedem, 200, deutsch von K. Schorr und Wo. Ostwald (Dresden 1910); Koll.-Zeitschr. 8, 202 (1911); Kolloidchem. Beih. 2, 304 (1911). Weiter in meiner speziell dieses Gebiet behandelnden Monographie: „Die Nephritis", deutsch von H. Handovsky und Wo. Ostwald (Dresden 1912).

Nephritis sind kolloidchemische Erscheinungen und sind (größtenteils) auf eine gemeinsame Ursache, nämlich auf die abnorme Produktion und Anhäufung von Säure in der Niere zurückzuführen. Die Einwirkung der Säure, welche die kolloiden Proteine der Niere im Urin zur Lösung bringt, erklärt die Albuminurie; dadurch, daß sie weiter Quellung der Nierenkolloide hervorbringt, verursacht sie die Vergrößerung der Niere; durch Fällung eines zweiten Kolloids ruft sie die Farbenänderung (das Grauwerden) der Niere hervor. Da sich das (kolloide) Bindemittel, welches das Nierenparenchym an sein Stützgewebe fügt, leichter löst, als dasjenige, welches die Zellen aneinander heftet, lösen sich die Zellen aus den Harnkanälchen in Gruppen, sogenannten Zylindern heraus. Die letzteren können zellulär, granulär oder hyalin sein, was lediglich von dem Zustand der in ihnen gefundenen Kolloide abhängt, der wiederum durch die Menge der im Blut, in der Niere oder im Harn anwesenden Säure, Salze usw. bestimmt wird. Die Veränderungen in der Wasserabgabe lassen sich zurückführen auf eine Störung in den normalen dynamischen Beziehungen zwischen der im Blut gefundenen Konzentration von Wasser und Säure und dem im Nierenparenchym gefundenen Wasser und der Säure. Die Veränderungen in der Sekretion gelöster Substanzen lassen sich von einem absoluten Standpunkt aus auf die absolute Abnahme der von einer nephritischen Niere sezernierten Wassermenge beziehen; von einer relativen Betrachtungsweise aus auf eine Aenderung in den Adsorptionscharakteristika von Blut und Nierenkolloiden, wie sie hervorgerufen werden bei solch einer Veränderung in der Zusammensetzung der Niere, die durch eine abnorme Produktion und Anhäufung von Säure in diesem Organ gekennzeichnet wird.

Ich bin der Ansicht, daß alle Nephritiden parenchymatöse Nephritiden sind. Dieselben können generelle sein (die gesamte Niere umfassen) wie bei den gewöhnlichen akuten oder chronischen Intoxikationen; oder sie können örtliche sein (nur Teile der Niere ergreifen) wie bei den sogenannten chronischen interstitiellen Nephritiden, die in Verbindung mit kardiovaskulärer Erkrankung auftreten (primäre Schrumpfnieren), wobei infolge von Veränderungen der Blutgefäße ein Bruchstück der Niere nach dem andern zerstört und durch Bindegewebe ersetzt wird. Zwischen diesen Stellen parenchymatöser (!) Nephritis ist die Nierensubstanz in ausgedehntem Umfange normal und so können bei diesem Typus von Nierenerkrankung die Abnahme der ausgeschiedenen Harnmenge, die Albuminurie, die Zylinder usw. zu Zeiten vollständig fehlen.

Ich möchte die Aufmerksamkeit auf zwei weitere Umstände bei unserer kolloidchemischen Auffassung der Nephritis lenken, um die beabsichtigte Wirkungsweise meiner Therapie klarer verständlich zu machen. Bei dem ersten handelt es sich um das Oedem, welches die Nephritis so oft begleitet. Es wird gemeinhin angenommen, daß bei einem Patienten ein allgemeines Oedem vorliegt, weil er Nephritis hat; mit anderen Worten, man hält ein allgemeines Oedem für die Sekundärerscheinung der Nierenentzündung. Ich halte diesen Schluß jedoch in seinen Hauptzügen für inkorrekt. Wenn das Oedem eine Sekundärerscheinung der fehlenden Nierenfunktion wäre, so müßten wir imstande sein, ein allgemeines Oedem sehr rasch durch vollständige Entfernung der Nieren experimentell zu erzeugen. Tatsächlich entwickeln jedoch nephrektomierte Tiere überhaupt keinerlei Oedem oder nur ein ganz schwaches im Vergleich z. B. zu demjenigen, welches durch Urannitrat-Injektion hervorgerufen wird. Das beweist deutlich, daß das allgemeine Gewebsödem und das Nierenödem (Nephritis) gleichzeitig und aus der gleichen Ursache entstehen.

Auf einen weiteren Umstand möchte ich nachdrücklich hinweisen, daß nämlich im Körper kein freies Wasser vorkommt — es besteht in allen Geweben und Körperflüssigkeiten nur in Verbindung (als Hydratationswasser) mit den verschiedenen anwesenden (hydrophilen) Kolloiden. Sobald irgendwie freies Wasser im Körper auftritt, so wird es sofort durch eins der sekretorischen Organe (wie z. B. die Niere) entfernt. Umgekehrt ist es unmöglich, daß irgendwelche Sekretion eintritt, außer wenn dem sezernierenden Organ freies Wasser zur Verfügung steht. Auch die Niere kann Harn nur dann sezernieren, wenn wir ihr Wasser zuführen, aus dem sie den Harn bilden kann.

Was unsere Lehrbücher als „Ursachen" der Nephritis aufzählen, — übermäßige Muskeltätigkeit, Herz-, Lungenerkrankung, Anämie, Kohlenmonoxyd-Vergiftung, Kältewirkungen, Unterbrechung der Blutzufuhr zu der Niere oder einem ihrer Teile (Druck auf die Nierengefäße, Arteriosklerose, Thrombose, Embolie), Vergiftung des Nierenparenchyms durch ein Toxin, Chloroform, Aether, Arsenik, Uran, Chrom, Blei, Phosphor, Amylnitrit usw., Einschränkung der Salzaufnahme oder übermäßige Aufnahme von Wasser mit niedrigem Salzgehalt — alle diese Ursachen gewinnen ihre ätiologische Bedeutung für das Problem nur aus dem Grunde, weil sie Methoden darstellen, welche durch direkte oder indirekte Vermittlung zu einer abnormen Produktion oder Anhäufung von Säure in der Niere führen.

Diese Bemerkungen werden genügen, um darzulegen, warum ich die allgemeine Anweisung für die Prophylaxe und Behandlung der Nephritis in den folgenden Ausdrücken formuliert habe: Vermeide soweit irgend möglich jede Maßnahme, welche die abnorme Produktion oder Anhäufung von Säure in der Niere begünstigt. Die ausgesprochene Konsequenz, mit welcher ich diese einfache Regel zu befolgen versuche und die Resultate, die wir dabei erhalten werden, hängen offensichtlich ab von dem Zustand und der Kombination der pathologischen Bedingungen, welche der Patient aufweisen kann und welche wir für die abnorme Produktion und Anhäufung von Säure in seiner Niere verantwortlich machen. Mit großer Wahrscheinlichkeit wird eine nephritische Anästhesie mit Harnverhaltung eine aggressivere Behandlung verlangen, als eine Nephritis infolge einer langsam fortschreitenden Arteriosklerose. Sobald es uns andererseits gelungen ist, im ersteren Falle unserem Patienten über seine direkten Nierensymptome hinwegzuhelfen, so können wir eine hoffnungsvolle Prognose stellen, denn wenn er seine Anästhesie losgeworden ist, so ist er aus derjenigen Verfassung herausgetreten, die für den abnormen Säuregehalt seiner Niere verantwortlich zu machen war. In dem zu zweit erwähnten Falle läßt sich eine so hoffnungsvolle Prognosis nicht stellen, weil er, selbst wenn wir ihm die gleiche Wohltat erweisen könnten, doch immerfort seinen ursprünglichen Zustand beibehält, der ihn unsere Hilfe suchen hieß — nämlich seine Arteriosklerosis —, selbst nachdem wir ihn auf seine Nierensymptome hin behandelt haben.

Unsere Regel für die Behandlung der drohenden oder bereits ausgebrochenen Nephritis läßt sich in folgende Worte zusammenfassen: Verordne Alkali, Salze und Wasser. Die Begründung hierfür ist kurz folgende: Das Alkali gibt man zur Neutralisation der in der Niere und in den anderen ödematösen Organen des Körpers in abnormer Menge anwesenden Säure, welcher wir die Veränderungen der Nierenkolloide, die uns unser klinisches Bild der Nephritis liefern, zugeschrieben haben. Die Salze sind indiziert (und Kochsalz bildet dabei keine Ausnahme), weil die in solchen Kolloiden, wie sie die Niere zusammensetzen, durch die Einwirkung von Säure auf dieselben herbeigeführten verschiedenen Veränderungen durch die Zufügung irgendeines, selbst eines neutralen [1]) Salzes zu der Säure bekämpft werden.

[1]) Vgl. Martin H. Fischer u. Gertrude Moore, Amer. Journ. Physiol. **20**, 330 (1907); Koll.-Zeitschr. **5**, 197 (1909); M. H. Fischer, Pflüger's Arch. **125**, 99 (1908) und folg. Abhandlungen.

Nach diesen Bemerkungen wollen wir übergehen zu einer Betrachtung der spezifischen Verhaltungsmaßregeln, welche ich für die Behandlung eines klinischen Nephritisfalles als angebracht erachte.

II. Die Prophylaxe und Behandlung der milderen Fälle von Nephritis.

I.

In erster Linie ist es bei jedem Nephritisfalle[1]) notwendig, einen möglichst klaren Ueberblick über alle diejenigen Faktoren zu erhalten, die in dem vorliegenden Falle bezüglich der Aufrechterhaltung eines abnormen Säuregehaltes in der Niere zusammenwirken. Hierdurch kommen wir in die Lage, einen besseren Angriffsplan für unser klinisches Problem zu erlangen. Selten werden wir nur eine einzige Bedingung als ursprüngliche oder fortdauernde Ursache der Nephritis zu betrachten haben. Die toxische Ursache bei einer Nephritis nach Scharlach kann von einer unzureichenden Lungenventilation, sobald unser Patient eine Broncho-Pneumonia entwickelt, begleitet sein. An die toxische Nephritis infolge einer Pneumokokken-Infektion, die bereits durch eine Abnahme der zur Respiration verfügbaren Lungenfläche verschlimmert ist, kann sich eine weitere Verschlechterung anschließen, sobald der Patient in Konvulsion verfällt und so (durch Muskelarbeit) plötzlich weitere enorme Säuremengen entwickelt. Eine eklamptische Patientin, die sich eben mit Mühe durch die letzten Wochen ihrer Schwangerschaft geschleppt hat, kommt in Lebensgefahr, wenn die infolge der gesteigerten Muskelanstrengung und infolge von Konvulsionen überschüssig gebildete Säure nun noch zu der von der Schwangerschafts-Intoxikation herrührenden hinzukommt. Für einen Patienten mit subakuter oder chronischer Nephritis, der bei noch andauerndem Oedem, einigen Zylindern, Albumin und mangelhafter Harnabsonderung die Erlaubnis erhält oder es durchsetzt, außerhalb der Krankenhauskontrolle zu arbeiten, kann selbst bei ganz leichter körperlicher Arbeit gerade diese Bagatelle an weiterer Säureproduktion verhängnisvoll werden.

Nachdem es uns gelungen ist, soviel als möglich derartige schädigende Einflüsse abzustellen, haben wir dann unsere Aufmerk-

[1]) Die Bezeichnung „Nephritis" wird in der vorliegenden Arbeit in ihrer gewöhnlichen klinischen Bedeutung zur Bezeichnung des Symptomenkomplexes gebraucht, der sich charakterisiert durch das Erscheinen von Albumin und von Zylindern im Harn, durch Veränderungen in der durch die Niere abgeschiedenen Menge von Wasser und gelösten Substanzen, durch die Ausbildung von Oedem usw.



samkeit auf die Ueberwindung derjenigen Mißstände zu richten, die wir auf prophylaktischem Wege nicht beseitigen können; wir müssen trachten, diese so unschädlich wie irgend möglich zu machen. Dabei werden wir uns direkt oder indirekt der Notwendigkeit gegenüber befinden, eine Intoxikation zu bekämpfen. Wir wünschen dabei nicht allein, wie bei einer Infektionskrankheit, die Konzentration des unbekannten Toxins möglichst niedrig zu halten, weil dieses die Ursache ist für die abnorme Säureproduktion in den Nierenzellen (und in anderen Organen), welche wir ja für die direkte Veranlassung zu der Nephritis ansehen; sondern diese Säure-Intoxikation ist selbst eine Funktion der Säurekonzentration, und gerade diese wollen wir ja möglichst herabdrücken. Dafür gibt es aber nur einen Weg, nämlich die Verabreichung von Wasser.

Indessen kann man diese Wassergaben zur Verhütung oder Linderung von Nephritis nicht dem zufälligen Bedürfnis des Patienten überlassen, sie müssen vielmehr in ganz geregelter Weise verabfolgt werden. Eine erprobte Regel ist, stündlich, bei Tage und bei Nacht, je ein halbes oder ein Glas zu geben. Die nächtlichen Gaben sind ebenso wichtig wie diejenigen bei Tage, da die Toxinproduktion natürlich bei Nacht nicht unterbrochen ist und wir dann bei Uebersehen dieser Tatsache in der Nacht soviel Terrain verlieren, wie wir, wenn überhaupt, am folgenden Tage gar nicht wieder zu gewinnen vermögen.

Da Nephritis nach unserer Auffassung im letzten Sinne von einer Säure-Intoxikation abhängt, so suchen wir der Einwirkung derselben auf die Niere (und andere Organe des Körpers) durch Darreichung irgendeines Alkalis mit dem Wasser zu begegnen. Die Patienten zeigen in dieser Hinsicht ziemlich bedeutende Unterschiede, jedoch läßt sich als ziemlich allgemeine Tatsache feststellen, daß eine fortgesetzte Darreichung von Alkali per os Schwierigkeiten begegnet. Das hat seinen Grund darin, daß der Pylorus sich nicht eher öffnet, bis freie Säure im Magen[1]) vorhanden ist, und daß auf diese Weise alkalische Lösungen das Bestreben zeigen, im Magen zu bleiben, um dann früher oder später erbrochen zu werden.

Die natürlichen oder künstlichen alkalischen Brunnenwässer werden wohl meistens leicht vertragen. Wenn der Patient es verträgt, können 0,5 bis 1,0 g Natriumkarbonat oder Natriumbikarbonat zu jedem Glase Brunnen- oder reinen Wassers zugesetzt werden. Manche Patienten, welche kein Karbonat vertragen, nehmen dagegen Natrium-

---

[1]) Vgl. W. B. Cannon, Journ. Amer. Med. Assoc. **44**, 15 (1905).

zitrat, -tartrat, -azetat oder andere Salze mit starker Base und schwacher Säure in Dosen von 0,5 g stündlich, entweder in Wasser gelöst oder in Kapselform mit Wasser heruntergespült. Kalziumhydroxyd läßt sich leicht applizieren als Kalkwasser mit Milch. Da die Salze mit zweiwertigem Kation besonders wirksam in der Herabsetzung der Wasserbindungsfähigkeit der Körperkolloide sind, so wirkt die Gabe von Magnesiumoxyd (Magnesia usta), Magnesia-Milch, bis hinauf zu dem Punkt, wo zwei oder drei leichte Stühle täglich erreicht werden, sehr günstig. Vorteilhaft sind in dieser Beziehung auch die löslichen Salze, von Kalzium und Strontium, nämlich ihr Jodid, Azetat, Zitrat, Laktat oder Tartrat.

Die Diät kann als ein ausgezeichnetes und naturgemäßes Hilfsmittel benutzt werden, um bei drohender oder bereits ausgebrochener Nephritis dem Patienten Alkali und Salze einzugeben. Eine vorwiegend vegetarische Diät bildet zugleich eine alkalireiche Diät. Es ist kaum wohlgetan, die Protein-Aufnahme des Patienten so sehr einzuschränken, wie es bisher gebräuchlich ist. Besser ist es, eine mäßige Proteinration unter der Bedingung zu gestatten, daß der Patient zugleich seinen Verbrauch an ausgewählten Früchten und Gemüsen erhöht. Dabei ist wohl zu beachten, daß Gemüse und Früchte einen größeren Anteil ihrer Alkalien und neutralen Salze in gekochtem, als in rohem Zustande abgeben. Die süßen Früchte bieten sowohl in rohem wie gekochten Zustande eine sehr angenehme Form, in der man dem Patienten einen Ueberschuß an Alkali über die sauren Bestandteile einverleiben kann.

Aus Gründen, die wir vorher schon mehrmals diskutiert haben, bin ich nicht der Ansicht, daß Speisesalz bei drohender oder bereits bestehender Nephritis für den Patienten eingeschränkt, sondern ihm im Gegenteil verordnet werden sollte. Die Nahrung dient als naturgemäßes Beförderungsmittel für das Salz. In der Form von gesalzenem Fleisch oder Fisch vermögen wir unseren Patienten beträchtliche Mengen von Chlornatrium zu verabreichen, und dadurch, daß wir ihnen das Salzfaß zur Verfügung stellen, können sie ihre Salzaufnahme freigebig erhöhen, indem sie Gemüse, Fett- und Eiweißnahrung damit bestäuben.

Wir sind daher zum großen Teile in der Lage, die Aufnahme von Alkalien, Salzen und Wasser hoch zu erhalten.

II.

Wir wollen nun einmal annehmen, daß sich trotz aller dieser Maßnahmen die Symptome eines Nephritikers nicht bessern. Oder die Symptome können ja auch von Anfang an so ernst sein, daß die Alkali-Verabreichung per os nicht genügend energisch erscheint. Was ist zu tun?

Wir fahren fort, soviel Nutzen als möglich aus dem gastrischen Wege zu ziehen, doch wählen wir nun dazu den Weg *per rectum*, um die Absorption von Wasser, Alkalien und Salzen zu steigern.

Bevor wir nähere Verhaltungsmaßregeln geben, wollen wir hier einen Augenblick verweilen und uns die gedachten Maßnahmen näher ansehen. Wir beabsichtigen, dem Patient Wasser zu verabreichen. Soweit es sich um dieses allein handelt, kommt es auf die Form der Darreichung wenig an. Die Veranlassung zu der Wassergabe liegt darin, daß wir uns zu vergewissern wünschen, daß die allgemeinen Körperkolloide derart mit Wasser gesättigt sind, daß ein Ueberschuß zur Harnbildung verfügbar bleibt. Um diesen Zweck allein zu erreichen, würde es wenig ausmachen, ob wir destilliertes Wasser, Leitungswasser oder irgendein anderes benutzbares Wasser per rectum geben.

Bei unserer alltäglichen Diät beachten wir niemals ernstlich, ob unsere Patienten destilliertes, Leitungs- oder irgendein Tafelwasser trinken. Und von diesem Gesichtspunkt aus könnten wir dazu neigen, die exakte Zusammensetzung der Flüssigkeit zu vernachlässigen, welche wir in das Rektum unseres Nephritikers einführen wollen. Wir wollen uns diese Frage jetzt mal etwas kritischer ansehen. Das normale Individuum ignoriert die Form, in der es Wasser aufnimmt, nicht ungestraft; es scheint nur so. Der normale Patient verzehrt bedeutende Mengen verschiedener Salze zusammen mit seiner Nahrung, so daß das, was er während eines längeren Zeitraums tatsächlich aufnimmt, in einer Salzlösung besteht. Die geeignete Regulierung derselben, d. h. die kontinuierliche Aufnahme einer geeigneten Salzlösung, die wiederum eine geeignete Salzkonzentration innerhalb der zahlreichen Zellen seines Körpers aufrecht erhält, wird durch den „Geschmack“ des Individuums geregelt. Sobald sein Salzverbrauch zu hoch gewesen ist, verlangt er nach frischem Wasser und wäscht auf diese Weise den Salzüberschuß aus seinem Körper wieder heraus. Wenn er dagegen eine zu große Salzmenge aus seinen Geweben verloren hat, so nimmt er mehr Salz als gewöhnlich zu sich und gleicht so das Defizit wieder aus. Der Wahrheitsbeweis für diese

Beobachtungen läßt sich aus den verschiedensten wissenschaftlichen und sozialen Tatsachen erbringen. So z. B. macht das mit einer starken Salzlösung behandelte Tier verzweifelte Versuche, zum Wasser zu gelangen, und so leckt andererseits das salzhungerige Tier an den Wänden seines Käfigs und leckt sogar seinen eigenen Urin auf, um sein Salzbedürfnis zu befriedigen. Der amerikanische Bierbudiker gewährt seinen Kunden gesalzenes Fleisch und Fisch gratis; den hierdurch entstandenen Durst stillen sie mit seinem Bier, und wenn sie nun zuviel davon trinken, so verlangen sie wiederum weitere salzige Nahrung und so fort.

Wenn wir also unserem Nephritiker per rectum Wasser eingeben, müssen wir ihm zum mindesten zugleich genügend Salz mitzugeben suchen, um die auswaschende Wirkung auszugleichen, welche eintreten würde, wenn wir ihm reines Wasser gäben. Daher ist die Verwendung einer „physiologischen" Kochsalzlösung an Stelle des reinen Wassers, oder besser noch einer Ringer'schen Lösung, hier von so außerordentlicher Wichtigkeit.

Unser Nephritiker hat jedoch noch andere Bedürfnisse, als ein normales Individuum. Wir erinnern uns daran, daß besonders seine Niere und auch seine übrigen Organe unter einem abnormen Säuregehalt leiden. Infolgedessen besitzen sie eine gesteigerte Fähigkeit, Wasser zu binden (eine erhöhte Neigung zur Quellung). Wir vermögen diese herabzudrücken, indem wir die angesammelte Säure durch ein Alkali neutralisieren; und in dem Maße, wie es uns gelingt, Alkali in den Kreislauf des Patienten zu bringen, dürfen wir eine Besserung aller derjenigen Anzeichen und Symptome erwarten, welche auf das erhöhte Wasserbindungsvermögen der Körperkolloide zurückzuführen sind. Daher setzen wir der Salzlösung für die Injektion Alkalien zu.

Wir haben aber auch damit noch nicht die Festsetzung der genauen Zusammensetzung dieser rektalen Injektionsflüssigkeit abgeschlossen. Die Niere in ihrer Capsula, das Gehirn in seiner Schale, der optische Nerv in seinem Foramen neigen dazu, beim Schwellen auf die in ihnen enthaltenen Blutgefäße zu drücken und so den bereits prekären Zustand, in den sie durch die „Nephritis" versetzt sind, dadurch zu verschlimmern, daß sie noch lokale Zirkulationsstörungen herbeiführen, die wiederum ihrerseits zu einer abnormen Säureproduktion innerhalb der betroffenen Gewebeteile führen. Die aus diesem Ursachenkomplex resultierende gesteigerte kolloide Schwellung kann durch Salz zurückgedrängt werden. Um aber die abnorme Schwellung zu reduzieren, ist eine mehr als „physiologische" Salz-

konzentration erforderlich; eine „hypertonische“ [1]) Lösung wird benötigt. Um das Oedem in der Niere oder im Gehirn, im optischen Nerv oder in den Geweben im allgemeinen beim Nephritiker zu reduzieren, suchen wir daher, zum mindestens zeitweilig, die absolute Salzkonzentration im gesamten Körper zu steigern. Wir modifizieren die Lösung also weiter, indem wir eine hypertonische Salzlösung mit Alkalizusatz verwenden. Eine derartige Lösung kann per os gegeben werden, doch ist es ratsamer, sie per rectum oder, wenn nötig, intravenös zu applizieren. Selbstverständlich gestatten wir bei Anwendung einer derartigen hypertonischen Lösung per rectum oder intravenös keinerlei Wasseraufnahme per os. Der Patient darf seinen Mund allenfalls anfeuchten, um sein Durstgefühl zu befriedigen, mehr ist ihm nicht erlaubt; sonst würden wir ja dadurch nur die Konzentration der per rectum gegebenen Lösung beeinträchtigen. Mit anderen Worten, wir würden die erhöhte Salzkonzentration in den Körpergeweben nicht tatsächlich erreichen, welche wir ja anstreben wollten.

III.

Was für eine Lösung können wir also für praktische Zwecke verwenden? Das folgende Rezept leistet gute Dienste, und bei sorgfältiger Beobachtung können auch viel stärkere Mischungen angewendet werden:

Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 . 10H_2O$)	10 g
Natriumchlorid	14 g

Mit destilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.

So einfach auch die Zusammensetzung erscheint, so große Sorgfalt ist trotzdem zu ihrer Herstellung erforderlich, wenn sie gute Resultate ergeben soll. Wenn wir auch für rektalen Gebrauch nicht

[1]) Die osmotische Vorstellung von der Wasseraufnahme hat in den biologischen Wissensgebieten eine derartige Bedeutung erlangt, daß das Wort „isotonisch“ dem Ausdruck „isoosmotisch“ synonym gesetzt wird, während die Bezeichnungen „hypertonisch“ und „hypotonisch“ für osmotische Konzentrationen oberhalb und unterhalb von isotonisch gebraucht werden. Da wir nun die osmotische Theorie über die Wasserabsorption durch Protoplasma nicht länger aufrecht erhalten können, müssen wir uns daran gewöhnen, die Bezeichnungen „isotonisch“, „hyper- und hypotonisch“ wieder in ihrer ursprünglichen Bedeutung zu gebrauchen: „isotonisch“ bezieht sich auf Lösungen irgendeiner Substanz oder von Substanzen, welche keine Aenderung im Volumen (Inhalt) der Zelle, des Gewebes oder Organs bedingen, während „hypertonische“ Lösungen gegenüber demselben eine Abnahme „hypotonische“ dagegen eine Zunahme veranlassen.

auf den gleichen Grad von Sorgsamkeit dringen, die zu ihrer Verwendung bei intravenöser Injektion absolut nötig ist, so ist es dennoch gut, auch in diesem Falle die folgenden einzelnen Vorschriften zu beachten.

Natrium karbonat, nicht etwa Bikarbonat, ist zu verwenden. Das Karbonat ist physiologisch wirksamer, als das Bikarbonat, weil eine von den im Körper erzeugten Säuren die Kohlensäure ist und Natriumbikarbonat mit ihr bereits gesättigt ist. Infolgedessen kann es nicht als Träger für dieselbe dienen.

Unbedingt muß das chemisch reine kristallisierte Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 . 10H_2O$) oder das Monohydrat ($Na_2CO_3 . H_2O$) zur Verwendung kommen. Es finden sich noch zwei weitere Formen von Natriumkarbonat im Handel, das wasserfreie (Na_2CO_3) und das sogenannte „getrocknete". Das letztere Salz enthält annähernd zwei Moleküle Kristallwasser ($Na_2CO_3 . 2H_2O$). Wir möchten ausnahmslos zu der gut kristallisierten Form oder dem Monohydrat raten; welches Salz man nun auch verwendet, jedenfalls muß man den Kristallwassergehalt berücksichtigen, da man sonst eine Lösung mit von unserer erprobten Vorschrift abweichender Konzentration erhält. Die untereinander proportionalen Mengen dieser vier benutzbaren Karbonate seien mit ihren entsprechenden Molekulargewichten hier aufgeführt:

10,00 g $Na_2CO_3 . 10H_2O$ (Mol.-Gew. 286) „Kristallsoda" entsprechen:
= 4,95 g $Na_2CO_3 . 2H_2O$ („ „ 142) „trocken",
= 4,33 g $Na_2CO_3 . H_2O$ („ „ 124) „Monohydrat",
= 3,71 g Na_2CO_3 („ „ 106) „wasserfrei".

Die Natriumchlorid-Natriumkarbonatlösung muß mit destilliertem Wasser bereitet und filtriert werden. Waren die verwendeten Salze rein und alles nach Vorschrift ausgeführt, so muß die erhaltene Lösung vollkommen klar sein.

Rektaleinguß der Lösung: Ausgenommen, wenn der Patient geistig außerstande ist, uns zu verstehen, ist es sonst gut, ihm vor der Injektion unsere Absicht auseinander zu setzen und uns so seiner verständnisvollen Mitwirkung zu versichern. Da die Lösung hypertonisch ist und Alkali enthält, so irritiert sie bisweilen nicht nur das Rektum etwas, sondern führt auch zu einer Wassersekretion in dasselbe, während das Salz und Alkali absorbiert werden [1]). Dem-

[1]) Keine Lösung wird, wie gewöhnlich gelehrt wird, „als solche" absorbiert oder sezerniert. Vgl. Martin H. Fischer, Das Oedem, deutsch von

zufolge zeigt der Patient Neigung zu Stuhlgang; nachdem wir ihm dies einmal gestattet haben, wünschen wir dann, daß er diese Neigung unterdrückt. Indem wir uns seiner Mitwirkung bedienen, wird die Lösung für einen längeren Zeitabschnitt oder ganz zurückgehalten und wir erhalten auf diese Weise eine vollkommenere Absorption von Alkali und Salz.

Bei der Injizierung können wir uns entweder einer kontinuierlichen Tropfmethode bedienen oder in verschiedenen Zeitabschnitten größere Mengen einführen. Es ist nicht erforderlich, das Rektum zuvörderst lokal zu reinigen, und speziell sollen wir diesen Erfolg nicht dadurch zu erreichen trachten, daß wir vorher Katharsis anzubringen versuchen. Diese beiden letzten Methoden erhöhen nur die Reizbarkeit des Rektums und begünstigen so die Ausstoßung dessen, was wir gerade injizieren wollen. Natürlich ist es vorteilhaft, wenn der untere Mastdarm leer ist (wie eben unmittelbar, nachdem der Patient zu Stuhl gewesen war). Wenn jedoch neuerlich keine Darmtätigkeit stattgefunden hatte, so machen wir unseren Einguß trotzdem. Dann vielleicht wird der Patient infolge der injizierten Alkali-Salzlösung Stuhldrang bekommen. Hierdurch wird dann das Rektum gereinigt und wir können nun nochmals anfangen.

Zur Einverleibung der Alkali-Salzlösung muß der Patient zunächst in seinem Lager bequem auf die linke Seite gebettet werden. Wir sind nun zum Einlauf bereit und können entweder die Tropfmethode oder die fraktionierte Eingußmethode wählen. Im Interesse des Patienten ist die Wahl zwischen diesen beiden Methoden nicht beschränkt, und er sollte daher gefragt und sein Wunsch berücksichtigt werden.

Die fraktionierte Einlauf-Methode wollen wir zuerst beschreiben. Hierfür kann der in Figur 1 abgebildete Apparat benutzt werden.

A ist ein Trichter, von mindestens 250 ccm Fassungsvermögen, B ein weicher Gummischlauch, der an seinem unteren Ende den Quetschhahn C trägt. D ist ein kurzes Glasrohr, welches den weichen Schlauch B mit dem weichen Kautschukkatheter oder dem Rektalrohr E verbindet. Die zu injizierende Lösung wird auf 40° C erwärmt, der

---

H. Schorr u. Wo. Ostwald (Dresden 1910), 186; Kolloidchem. Beihefte **2**, 304 (1911); Die Nephritis, deutsch von H. Handovsky u. Wo. Ostwald (Dresden 1911), 75; J. J. Hogan und M. H. Fischer, Kolloidchem. Beih. **3**, 385 (1912).



Patient in die richtige Lage gebracht und der Katheter mit Vaselin eingefettet. In den Trichter werden nun 250 ccm der Lösung gegossen und der Abschlußhahn kurze Zeit geöffnet, um die Luft aus Schlauch und Katheter auszutreiben. Darauf wird der Katheter sanft in das Rektum eingeführt und der Trichter allmählich durch Oeffnen des Quetschhahnes entleert. Das kurze Glasverbindungsstück informiert den Arzt darüber, wann die letzten Anteile der Lösung ins Rektum gelangen und wann der Quetschhahn demzufolge zu schließen ist. Auf diese Weise kann keine Luft in das Rektum eintreten und es etwa aufblähen, so daß eine Reizung aus dieser Veranlassung vermieden wird. War des Patienten unterer Darmtrakt leer, so wird die Injektion gewöhnlich zurückgehalten und kann dann nach einer halben oder dreiviertel Stunde wiederholt werden. War das Darmende dagegen mit Fäzes gefüllt, so führt die erste Injektion zur Darmtätigkeit und der gereinigte Darm wird dann um so besser absorbieren. Die Injektion kann so oft wiederholt werden, als die Symptome des Patienten es erfordern, oder bis derselbe sie schwierig oder gar nicht mehr zurückhalten kann. Dann soll eine Ruheperiode eintreten. Ist jedoch der Fall ein so dringlicher, daß letztere nicht mit Sicherheit gewährt werden könnte, dann muß die Lösung intravenös eingeführt werden. (Vgl. unten!)

Fig. 1

Wenn wir wünschen, die Lösung mittels einer **kontinuierlichen Tropfmethode** zu verabfolgen, arbeitet etwa die in Figur 2 zum Ausdruck gebrachte Anordnung sehr vorteilhaft.

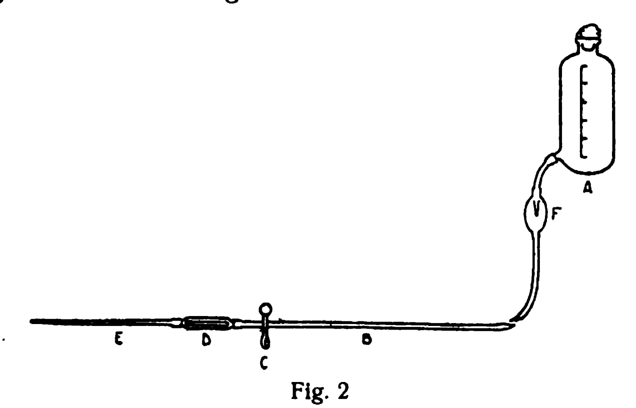


Fig. 2

A ist ein gewöhnliches graduiertes Irrigatorgefäß von 1/2 oder 1 Liter Inhalt mit einem seitlichen Tubus; es steht in Verbindung durch den Gummischlauch B (darauf der Quetschhahn C) mit dem eingeschalteten Schauglas D, in dem ein Thermometer liegt. Dieses Glas schließt an einen weichen Kautschukkatheter oder einen Rektalansatz E. F ist eine Glaseinschaltung, welche uns die Tropfgeschwindigkeit unserer Lösung ins Rektum zu beobachten gestattet. Diese Geschwindigkeit soll 1—4 Tropfen in der Sekunde betragen. Dies entspricht ungefähr einer solchen Geschwindigkeit, wie sie der Patient ohne Ausstoßung der Flüssigkeit vertragen kann; es werden dabei annähernd 240 respektive 960 ccm in der Stunde injiziert.

Die Injektionsflüssigkeit wird am besten zurückgehalten, wenn sie *in den Körper des Patienten* mit nicht niedrigerer als Körpertemperatur, noch besser mit 40° C gelangt. Zu diesem Zwecke ist ein Thermometer in D, welches möglichst nahe an das Rektum gelagert ist, überaus praktisch. Sobald die Lösung aus A langsam durch den Schlauch passiert, sinkt ihre Temperatur; daher wird das Gefäß A zweckmäßig mit einer Lösung von etwas oberhalb 40° C liegender Temperatur gefüllt. Man kann das Gefäß natürlich auch in ein zweites mit entsprechend warmem Wasser setzen oder den Schlauch B durch warmes Wasser wärmen lassen oder mit einem Tuche schützen, um die Lösung auf einer richtigen Temperatur zu erhalten, wie die Erfahrung oder Geschicklichkeit des Arztes sie bestimmt.

Im Hospitalgebrauch können natürlich auch mit Gas oder Elektrizität geheizte Thermostaten hierfür mit Vorteil verwendet werden.

IV.

Wieviel von der Lösung kann per rectum gegeben werden und wie lange setzen wir die Injektionen fort? Die Antwort hieraus ergibt sich aus dem Zustande des Patienten. Soweit ich Gelegenheit hatte zu beobachten, kann bei uneingeschränktem Gebrauch der Lösung keine Schädigung angerichtet werden. *Eine volle physiologische Wirkung wird erzielt, wenn der Patient frei erhalten wird von den verschiedenen Anzeichen und Symptomen von Nephritis und der Harn dauernd in neutraler Reaktion gegen Lackmus bleibt.* Ein derartiger voller Erfolg kann mitunter bereits in einen oder zwei Tagen erreicht werden, bisweilen jedoch eine Woche erfordern. Die Symptome können sich bereits vollständig geklärt haben, bevor selbst die Sättigung des

Körpers mit Alkali bis zu dem Punkte gediehen ist, wo der Patient einen andauernd neutralen Harn sezerniert. Seine Besserung wird dann von selbst ein Nachlassen in der Zahl der Injektionen oder ihr völliges Aussetzen an die Hand geben.

Die Individuen differieren bedeutend hinsichtlich ihres Verhaltens gegen diese Injektionen. Ich habe Patienten gesehen, welche sie wochenlang ohne Beschwerden und ohne sie je wieder herauszubringen ertrugen. Andere hingegen beschweren sich vom ersten Tage an darüber, daß sie dieselben nicht zurückhalten können. In diesem Zusammenhange erscheint es wichtig darauf hinzuweisen, daß diese hypertonischen Salz-Alkali-Mischungen, sobald sie überhaupt nur einige Zeit, sogar nur etwa eine Stunde im Körper behalten werden, schon ausgezeichnet wirken. Wenn dann am Ende dieser kurzen Zeit der Patient etwas von der Flüssigkeit aus dem Darm stößt, so ist das nicht dieselbe, wie wir sie haben einlaufen lassen, sondern einfach minus einer gewissen Menge, die absorbiert worden ist. Hypertonische Natriumchloridkarbonat-Mischungen werden nicht als solche absorbiert; Salz und Alkali werden aus den Lösungen absorbiert, während Wasser in den Darm sezerniert wird. Wenn daher die Lösung auch nur für kurze Zeit behalten wird, so hat der Patient doch einen Salz- und Alkali-Gewinn für seinen Körper erzielt, was ja der alleinige Zweck unserer Therapie sein soll.

Es ist vorteilhaft, vom Patienten in den ersten 24 Stunden zwei Liter der Lösung aufnehmen zu lassen. Einige Stunden nach Beginn der Injektionen soll man dem Patienten nur wenig Wasser per os verabreichen, weil wir eine möglichst bedeutende Schrumpfwirkung auf alle Gewebe (einschließlich der Niere) des Körpers erzielen wollen. Sobald wir indessen wahrnehmen, daß die bis dahin bestehende Harntätigkeit sich zu erhöhen beginnt und sich dem normalen Betrage nähert, veranlassen wir den Patienten, Wasser zu trinken, um zur Urinbildung verfügbares freies Wasser zu bieten. Während wir dies zu Beginn durch Beraubung der überwasserreichen Gewebe des Patienten (Reduzierung seines Oedems) zu erreichen vermögen und auch wünschen, so hat die dadurch erzielbare Menge doch bald ihre Grenze erreicht, und wir müssen dann Wasser von außen zuführen. Ich finde, daß selbst erfahrene Praktiker die Wichtigkeit dieses Punktes beständig übersehen. Während etwas Wasser mit der hypertonischen Salzlösung eingebracht wird, wird die Hauptmenge des freien Wassers, welches durch die Nieren nach Absorption der hypertonischen Lösung verloren geht, aus den (eventuell ödematösen) Geweben entnommen. Es ist

also selbstverständlich, daß diese Beraubung der Gewebe nur eine beschränkte Zeit lang anhalten kann. Dann müssen wir den Wasserbedarf von außen ergänzen, wenn wir die Harnsekretion aufrecht zu erhalten wünschen. Der vom Patienten bei dieser erwähnten Behandlung mit alkalischen hypertonischen Lösungen entwickelte Durst unterstützt uns dabei und wir befriedigen ihn gern, sobald wir beobachten, daß seine Nieren wieder imstande sind, besser Wasser zu sezernieren. Wenn wir aus irgendeinem Grunde nicht genug Wasser per os zu verabfolgen vermögen, können wir auch hier das Rektum benutzen. Nachdem es uns geglückt ist, die Nieren durch Anwendung hypertonischer Natriumchloridlösungen mit Natriumkarbonatgehalt in normalere Funktion zu bringen, können wir dieselben durch eine Lösung ersetzen, die sich der Isotonie mit den Körperflüssigkeiten mehr nähert. Eine „physiologische" Salzlösung (0,85 Proz. bis 0,90 Proz. NaCl) erfüllt diesen Zweck, obgleich nach meiner Meinung die folgende Zusammensetzung noch besser wirkt, weil sie das noch immer stark benötigte Alkali und zugleich auch das notwendige Wasser darbietet:

Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 . 10H_2O$)	10	g
Natriumchlorid	8,5	g
Wasser	1000	ccm.

Diese Lösung kann in beliebigen Mengen injiziert werden und gibt zu keinerlei rektalen Reizungen Veranlassung. Da sie jedoch nicht hypertonisch ist, bringt sie auch nicht so ausgesprochene oder so rasche allgemeine Wirkungen hervor, wie wir sie bei den akuteren Erscheinungsformen der Nephritis anstreben.

Der Wunsch, dem Nephritiker die zweiwertigen Metalle zu applizieren, welche seine Körperkolloide in weit stärkerem Maße dehydratisieren würden, als es die einwertigen Kationen, welche wir oben verwendeten, tun, läßt sich nicht so leicht durchführen. Der Grund hierfür liegt auf der Hand. Ihre Hydroxyde sind ziemlich unlöslich, und daher ist die Anwendung von zweiwertigen Metallen, wie Kalzium oder Magnesium, als Karbonat oder Hydroxyd nicht möglich. Der einzige zu Gebote stehende Weg, den ich gefunden habe, beschränkt sich auf die Fälle milder Nephritis und auf die Rekonvaleszenz nach schweren Fällen, wo Kalkwasser der vom Patienten konsumierten Milch zugesetzt werden kann, oder man ihm Magnesiumoxyd, Magnesiamilch und lösliche Kalzium- oder Strontiumsalze per os geben kann. Für Rektal-Injektion leistet eine „physiologische" 0,85 prozentige

Kochsalzlösung, welcher nicht mehr als 0,1 Proz. Kalziumchlorid zugesetzt werden, ebenfalls dann gute Dienste, falls alkalische Lösungen während einiger Stunden vorher nicht benutzt worden sind.

III. Die Behandlung schwerer Nephritis-Fälle.

I.

Unter diesem Titel werden wir diejenigen Patienten umfassen, bei denen wir derartige besonders alarmierende Merkmale und Symptome beobachten, wie bedeutende oder völlige Harnverhaltung, Veränderungen der optischen Nerven, andauernden Kopfschmerz und Nausea, Erbrechen, Konvulsionen, Stupor und Koma, große Mengen von Eiweiß im Harn usw.

Eine umfassende Erklärung der Natur und Ursachen dieser verschiedenen klinischen Merkmale ist kaum in ein paar Worten zu geben, doch glaube ich, daß ein, wenn nicht *das* Hauptelement bei all diesen Erscheinungen ein Oedem des ergriffenen Teils bildet. Dieses Oedem wird physikochemisch durch eine vermehrte Schwellung der Gewebekolloide des betreffenden Organs gekennzeichnet; und wir halten für den Grund einer derartigen erhöhten Schwellung die abnorme Produktion und Anhäufung von Säure in der entsprechenden Gegend, und zwar entweder diese allein oder im Zusammenhang mit solchen anderen Körpern, welche etwa ebenfalls die Hydratationskapazität (Wasserbindevermögen) der Gewebekolloide zu steigern vermögen. Oder mit den bereits öfters vorher gebrauchten Worten: *das, was wir als schwere Komplikationen bei der Nephritis bezeichnen, sind nicht Komplikationen im Gefolge der Nierenerkrankung, sondern es sind Erscheinungsformen in anderen Organen des Körpers von derselben Art, wie wir sie bei ihrem Auftreten in der Niere Nephritis nennen.*

Ebenso wie die Nephritis in bedeutendem Maße ein Oedem der Niere darstellt, so sind die Schwellung des optischen Nerven und die „retinitis" nephritica Oedeme des Sehnerven und der Retina; Kopfschmerzen, Konvulsionen und Koma sind Folgeerscheinungen eines Gehirnödems; andauernde Nausea und Erbrechen zentralen Ursprungs bilden Aeußerungen eines Oedems der Medulla oblongata; und endlich das allgemeine Oedem bildet in den Körpergeweben die Erscheinungen heraus, welche wir in der Niere mit Nephritis bezeichnen. Dieselbe Intoxikation äußert sich in verschiedenen Organen und hier mit ver-

verschiedener Intensität. Und so kommt es, daß der eine Nephritiker besonders ausgesprochene Symptome an den Augen, ein anderer ein bedeutendes allgemeines Oedem aufweist, während ein dritter unsere Hilfe etwa wegen einer Konvulsion anrufen wird. Bei irgendeinem Individuum kann sich aus einer Reihe von Gründen das Oedem besonders stark in seinem optischen Apparat äußern, bei einem anderen hingegen in seinen Körpergeweben oder in seiner Gehirnsubstanz. Diese Tatsachen, welche wir wohl beachten wollen, dienen uns zur Begründung unserer Ansicht, daß diese Befunde einzeln oder in ihrer Gesamtheit die gleiche Behandlungsweise erfordern und auch dafür, warum wir bei erfolgreicher Bekämpfung eines besonders hervortretenden Symptoms entdecken, daß wir damit zugleich auch gewöhnlich die andern mit Erfolg bekämpft haben.

Ob nun die besonders alarmierenden Symptome aus der Niere selbst ihren Ursprung nehmen (Unterdrückung des Harns, bedeutende Albuminurie usw.), oder ob sie sich vom Gehirn (Konvulsionen, Stupor, Koma), dem Auge („Papillitis", „Retinitis", partielle Blindheit) oder dem Rückenmark (Nausea und Erbrechen) herleiten, der Endzweck unserer therapeutischen Maßnahmen bleibt der gleiche: wir wünschen die Schwellung der betreffenden Gewebeteile zum Stillstand und dann zur Rückbildung zu bringen.

Selbstverständlich ist der beste und schnellste Weg hierfür, etwas ins Blut zu injizieren, und was dieses „etwas" sein muß, haben wir ja oben schon besprochen. Wir beabsichtigen die in abnormer Menge in den betroffenen Geweben anwesenden Säuren zu neutralisieren; wir wünschen die erhöhte Wasserbindungsfähigkeit der Gewebe zu vermindern, indem wir ihren Salzgehalt vermehren; und wir wollen die Körpergewebe mit Wasser gesättigt erhalten und noch darüber genügend „freies" Wasser zur Verfügung haben, um eine Harnsekretion zu bekommen. Der rascheste Weg hierzu ist die intravenöse Injizierung einer hypertonischen Natriumchloridlösung, welcher wir Natriumkarbonat zugesetzt haben.

II.

Das folgende, oben bereits empfohlene Rezept leistet hierfür gute Dienste:

Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 . 10H_2O$) . . . 10 g
oder 4,33 g des Monohydrats ($Na_2CO_3 . H_2O$)!
Natriumchlorid . . . . 14 g,
mit destilliertem Wasser zu 1000 ccm zu lösen.

Es ist vorteilhaft, diese Lösung für sofortigen Gebrauch fertig zu halten, da ihre Zubereitung in steriler Form Zeit beansprucht und ihre eilige Anwendung oft dringend geboten ist. Was wir oben über die betreffenden Chemikalien gesagt haben, gilt auch hier: nur chemisch reine Salze und frisch destilliertes Wasser dürfen verwendet werden. Es sei das kristallisierte Natriumkarbonat mit 10 Molekülen Kristallwasser empfohlen; sobald eine andere Form des Salzes benutzt werden soll, so müssen entsprechend geringere Mengen als 10 g im Liter genommen werden, wie ich ja oben bereits ausgeführt habe:

Die zur Injektion fertige Lösung muß vollständig klar und absolut steril sein! So einfach dieser Anforderung anscheinend entsprochen werden kann, so wird sie doch nicht immer erfüllt, selbst wenn die Zubereitung der Lösung geübtem Hilfspersonal anvertraut wird. Daher wolle man mir gestatten, daß ich im folgenden die Regeln für ihre Herstellung in Gefäßen detailliere, welche sie für den sofortigen Gebrauch verfügbar machen.

Schwierigkeiten entstehen aus der Tatsache, daß sich alkalische Lösungen nicht lange in Berührung mit gewöhnlichen Glasgefäßen halten, ohne mit dem Glase zu reagieren und so zur Abscheidung unlöslicher Silikate zu führen. Jenaer Glasflaschen leisten in der Hinsicht besseren Widerstand als anderes Material, und so möge die fertige Lösung am besten in solchen sterilisiert und aufbewahrt werden. Zu diesem Zwecke braucht man nur die nötigen Mengen von Natriumchlorid und Natriumkarbonat in destilliertem Wasser aufzulösen und ihre Lösung dann durch ein gut befeuchtetes Filter (um keine Fäserchen mit hinein zu bekommen) in gut gereinigte, mit destilliertem Wasser ausgespülte Flaschen von Jenaer Glas zu filtrieren. Die letzteren werden dann durch mit Gaze umwickelten Wattebäuschchen verschlossen und in gewöhnlicher Weise durch Kochen sterilisiert. Die beschriebene Methode leistet in Hospitälern oder überall dort, wo geeignete Aufbewahrungsräume verfügbar sind, gute Dienste.

Sobald die Lösung dann zur Injektion benötigt wird, kann sie in einen der gebräuchlichen gut sterilisierten Injektionsapparate gefüllt werden. Der in Figur 2 abgebildete Apparat mit Nadel oder Kanüle an Stelle des Katheters ist sehr geeignet. Weisen die Lösungen trotz Aufbewahrung in Jenaer Glas einen Niederschlag auf, so soll die überstehende klare Lösung abdekantiert oder das Ganze durch einen sterilisierten Trichter, mit etwas steriler Glaswolle in seinem Halse, filtriert werden. Man kann statt dessen auch einen sterilisierten Glaseinsatz von der Art wie in Figur 3, in dessen Kugel

Fig. 3

etwas sterile Glaswolle gepreßt wurde, in den Auslaufschlauch des Injektionsapparates einschalten. Da die Karbonate und Hydroxyde der mehrwertigen Metalle sämtlich unlöslich sind, so muß jeder Teil des betreffenden Injektionsapparates lediglich in destilliertem Wasser abgespült und sterilisiert werden. Denn wenn gewöhnliches Leitungswasser benutzt würde, so würden Kalzium- und Magnesiumniederschläge die Injektionsflüssigkeit trüben.

In meiner eigenen Praxis habe ich es als zweckmäßig gefunden, die Natriumchlorid-Karbonatlösung in Ampullen konzentriert herzustellen und dieselbe dann durch Verdünnung mit der erforderlichen Menge frischdestillierten Wassers in der vorgeschriebenen Konzentration extra für den betreffenden Gebrauchsfall zu bereiten. Hierfür verfährt man wie folgt: Das gewünschte Vielfache von 10 g Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 . 10 H_2O$!) und 14 g Natriumchlorid wird in so viel Wasser gelöst, daß die fertige Lösung 60 ccm ausmacht. Dieselbe wird filtriert und darauf durch Kochen [1]) sterilisiert. Eine oder mehrere Ampullen, von der Form wie in Fig. 4A abgebildet, von ungefähr

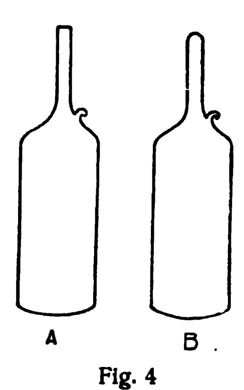


Fig. 4

60 ccm Inhalt (wenn diese nicht zur Verfügung stehen, so tun es auch Kolben) werden gründlich gereinigt, dann in destilliertem Wasser gespült und zwecks Sterilisation in ebensolchem gekocht. In jede

[1]) In meinem Werk über Nephritis und in einer oder zwei Arbeiten habe ich gewarnt vor der Anwendung starker Erhitzung zum Zwecke der Sterilisation. Diese Vorsicht war kaum geboten, da sich bei den gewöhnlichen zur Sterilisation verwendeten Temperaturen das Karbonat nicht zersetzt.

derselben werden dann durch einen kleinen mit Glaswolle versehenen sterilen Trichter 60 ccm der konzentrierten Natriumchlorid-Karbonatlösung hineinfiltriert. Nach Füllung werden die Ampullen dann mit der Flamme zugeschmolzen (Fig. 4 B). Wurden Kolben benutzt, so werden sie mit sterilen Korken verschlossen, über denen ein sterilisiertes Papierhütchen befestigt wird, welches den Kork vor Verunreinigung schützen soll.

Soll nun eine intravenöse Injektion vorgenommen werden, so wird der Ampullenhals mittels einer Feile angeritzt, dieser und die Feilkerbe mit Alkohol gereinigt und dann abgebrochen. Darauf wird der Inhalt in 940 ccm. frisch bereiteten, sterilisierten destillierten Wassers gegossen, wobei man acht geben muß, daß sich alles gut mischt und sich die spezifisch schwerere Salzlösung nicht etwa einfach zu Boden setzt.

Nach mancherlei Versuchen habe ich diesen Weg als den vorteilhaftesten herausgefunden und da die Apotheken diese hier beschriebenen Ampullen bereitwilligst auf Lager halten, so kann man leicht zu jeder Zeit frische und reine Lösungen verfügbar haben. Sollte sich aber ein Niederschlag von Silikaten in einer Ampulle vorfinden, so kann man seinen Uebertritt in den Injektionsapparat in der beschriebenen Weise ja leicht verhüten oder den Inhalt der Ampulle in der angegebenen Weise filtrieren.

Die Ausführung der intravenösen Injektion. Die Erfahrungen der vergangenen Jahre haben mich zu der Ueberzeugung geführt, daß man diese intravenöse Injektion am besten in der Weise macht, daß man nach Durchschneidung der Haut die Vene völlig bloßlegt. Die Resultate sind nämlich schlecht, sobald der Versuch, die Vene durch die Haut hindurch mittels einer hypodermatischen Nadel anzustechen, mißglückt; denn die Salz-Alkalilösung ruft eine bedeutende Zerstörung der Gewebe hervor, wenn sie aus Versehen in dieselben gelangt.

Es wird eine für genügend groß erachtete Vene im Arm, Bein oder wenn nötig im Nacken ausgesucht. Wenn man mehrere Injektionen auszuführen beabsichtigt, so ist es ratsam, für die ersten derselben die zugänglichen, möglichst weit vom Herzen entfernt liegenden Venen anzustechen. Leider bleibt uns in den meisten Fällen, in denen wir die Natriumchlorid-Karbonatlösung anwenden müssen, keine große Wahl, da die Blutgefäße so stark kontrahiert sind (toxämischer Chok?), daß es oft unmöglich ist, irgendeine verwendbare Vene unterhalb des Ellbogengelenkes zu finden. Ja, oft

waren die Chirurgen sogar außerstande, die sonst großen Venen hier aufzufinden. Das wird dem Leser vor Augen führen, warum in extremen Fällen sogar eine Vene wie die Jugularis benützt werden muß und auch benutzt worden ist.

Zum Zwecke der Anästhesierung kann man einige Tropfen einer Kokain- oder Novokainlösung unter die Haut spritzen. Besteht beim Patienten Stupor oder Koma, so ist das natürlich unnötig. Die Vene wird dann aus dem umgebenden Gewebe isoliert und eine Ligatur um ihr distales Ende geschlungen. Darauf wird dann noch eine zweite Ligatur um die Vene gelegt und nach Ausführung eines Schnittes und Einführung der mit dem Injektionsapparat verbundenen Kanüle diese zweite Ligatur zugeknotet. Dabei hat man natürlich Sorge zu tragen, daß man keine Luft in die Vene injiziert.

Die am besten verwendbare Kanülensorte ist in Fig. 5 abgebildet.



Fig. 5

Die beiden Oeffnungen an der Spitze und seitlich verhindern es mit ziemlicher Sicherheit, daß der Infusionsstrom durch Andrücken der Kanüle gegen die Gefäßwand unterbrochen wird. Ihre spitz zulaufende Form gestattet, sie selbst in eine enge Vene einzuführen, und die Abschnürung (die gerieften Wülste) gewährleistet den unverrückbaren Sitz der Kanüle im Gefäß, sobald die zweite Ligatur angezogen worden ist.

In manchen Fällen ist es jedoch vorteilhafter, eine lange hypodermatische Nadel an Stelle einer Kanüle zu verwenden. Dann dient die erste Ligatur um die bloßgelegte Vene zur Stützung derselben, sobald die Nadel eingestochen wird. Bei Anwendung der hypodermatischen Nadel wird diese einfach so lange an der Stelle gehalten, bis die Injektion beendet ist. Man kann sich leicht vorstellen, daß die Anwendung einer solchen Nadel besonders vorteilhaft ist, sobald man mit einem Gefäß zu tun hat, wie die Jugularis. Der Nachteil ihrer Anwendung liegt darin, daß man mit ihr zu jeder Zeit sehr leicht das Blutgefäß verletzen kann, sobald der Patient sich bewegt und weiter besteht die Besorgnis, daß die Karbonatlösung die Vene angreift und dann dazu neigt, um die Nadel herum auszulaufen, nachdem die Injektion für einige Zeit unterbrochen worden ist.

Wie wir bereits erwähnt haben,. kann irgendeiner der verschiedenen im Handel befindlichen Apparate zur intravenösen Injektion

dazu benutzt werden, um diese hypertonische alkalische Chlornatriumlösung intravenös zu injizieren. Der Arzt sollte den Apparat wählen, mit dem er am besten vertraut ist.

Vielleicht bildet der in Fig. 2 abgebildete (mit einer Kanüle an Stelle des Katheters versehene) die einfachste verwendbare Form. Die seitliche Tubulierung bei abgerundetem Boden oder eine mit Glaswolle gefüllte eingeschaltete Kugel werden bei einiger Sorgfalt mit großer Sicherheit verhindern, daß irgendein in der Injektionsflüssigkeit zufällig entstandenes Sediment etwa mit injiziert wird.

Die Injektionsgeschwindigkeit darf nur gering sein und wird am bequemsten durch die Fallhöhe reguliert.

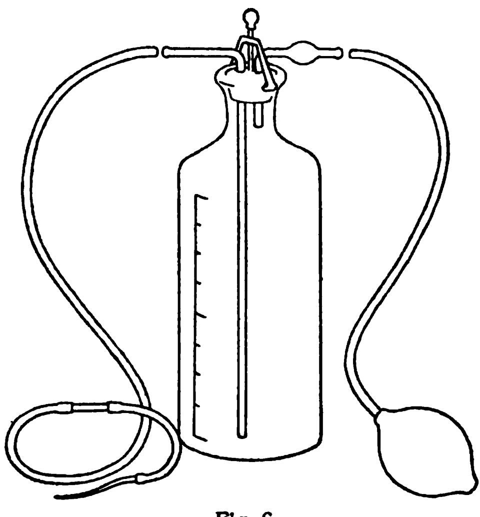


Fig. 6

Die Druckflaschen-Anordnung (Fig. 6) besitzt einige Vorteile gegenüber der eben beschriebenen Apparatur. Bezüglich ihres Gebrauches erscheint eine besondere Anweisung unnötig, und wir brauchen auch die Notwendigkeit peinlicher Sterilisation aller Teile durch kochendes destilliertes Wasser wohl nicht mehr besonders betonen.

Die Nachteile der in Fig. 6 abgebildeten Apparatur liegen darin, daß sie keine Einrichtung besitzt, um die Lösungen auf Körpertemperatur zu erhalten und daß wir nicht in so genauer Weise, wie es wünschenswert wäre, den exakten Druck kennen, mit dem die Injektionsflüssigkeit in jedem beliebigen Moment in den Körper des Patienten eintritt.

Um diesen Schwierigkeiten zu begegnen, wurde der ausgezeichnete in Fig. 7 abgebildete Apparat von Edmund M. Baehr ausgearbeitet.

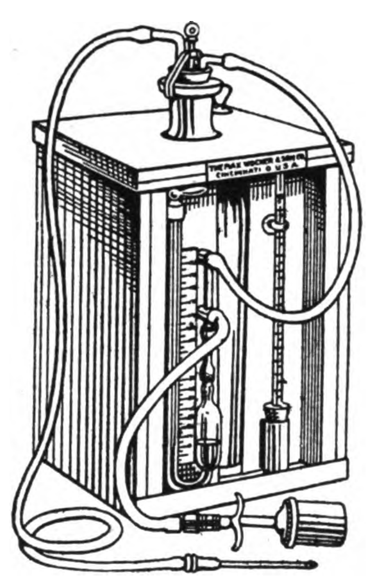


Fig. 7

Wir haben hier wiederum die gleiche Druckflasche wie in Fig. 6, doch ist sie von einem kupfernen Wassermantel umhüllt, mit Hilfe dessen die Injektionsflüssigkeit auf Körpertemperatur oder etwas darüber erhalten werden kann. Das Thermometer registriert die im Mantel herrschende Temperatur und da diejenige der Injektionsflüssigkeit auf ihrem Wege in den Körper des Patienten sinkt, so wird diese mit Vorteil 3—5⁰ oberhalb derjenigen Temperatur gehalten, bei welcher wir die Injektion in den Körper des Patienten gelangen lassen wollen. Der in Fig. 6 abgebildete Gummiball wird in der in Fig. 7 dargestellten Apparatur vorteilhafter durch eine Metallpumpe ersetzt, und ein wie in der Abbildung eingeschaltetes Quecksilber-Manometer gestattet zu jeder beliebigen Zeit den genauen Druck, welcher in der Druckflasche herrscht, abzulesen. Man darf die Lösung stets nur langsam in den Blutkreislauf einführen, so daß sie sich mit dem Blute möglichst rasch mischen kann. Am besten werden 30 bis 40 ccm in der Minute eingespritzt. Bei Ausprobierung des Apparates v o r einer Injektion kann man sich leicht merken, wieviel Druck hierfür gerade erforderlich ist. Da der Blutdruck in den größeren Venen nahezu null ist, so werden 30 bis 40 mm Quecksilbersäule für gewöhnlich ausreichen, und jedenfalls kommt man niemals in die Lage, 50 mm zu überschreiten, sobald man nur eine Kanüle oder Nadel von geeignetem Durchmesser wählt. Wenn wir die Injektion bei einem Patienten auszuführen haben, der

aus irgendeinem Grunde in aufrechter Stellung bleiben soll, so muß man daran denken, daß in einem derartigen Falle der Arm so horizontal als möglich bequem gelagert und gestützt werden muß, damit man nicht einen bedeutenden hydrostatischen Druck in den Venen zu überwinden hat. Druck und Schwankungen der Quecksilbersäule im Manometer belehren uns in jedem Augenblick darüber, ob unsere Lösung in richtiger Weise eindringt oder nicht.

III.

Wir haben jetzt noch darüber Angaben zu machen, wieviel von der Lösung zu irgendeiner Zeit injiziert werden soll und wie oft diese Injektion zu wiederholen ist.

Bei Harnverhaltung oder in Fällen mit Konvulsionen, fortgesetztem Erbrechen oder bei andern alarmierenden Symptomen sollten 1800 bis 2000 ccm der Lösung als erste Dosis gegeben werden. Bei einem Kinde verabreichen wir eine proportionale Dosis. So geben wir einem Kind von 35 kg Körpergewicht die Hälfte der Dosis für einen Mann (sein Gewicht berechnet als 75 kg) usw. Die Wiederholung der Injektion und die dann verabfolgte Menge richtet sich ganz nach dem Zustande des Patienten. Wenn innerhalb von 2 oder 3 Stunden Harn zu laufen beginnt oder die Konvulsionen aufhören, oder wenn das Sensorium sich klärt, die Kopfschmerzen oder Symptome an den Augen sich bessern, so wissen wir, daß wir zur Zeit genug gegeben haben.

Ist der Patient bei klarem Bewußtsein, so wird er wahrscheinlich während der Stunde, in der wir die Injektion vornehmen, über Durst klagen. Wir gestatten ihm jedoch nicht sofort, denselben zu löschen, weil wir einen möglichst bedeutenden Schrumpfungseffekt von Salz und Alkali auf seine verschiedenen Organe erzielen wollen. Es besteht jedoch kein Einwand dagegen, daß er seinen Mund befeuchtet und nach Verlauf von 3 bis 5 Stunden und sobald wir seine alarmierenden Symptome unter Kontrolle bekommen zu haben scheinen, lassen wir ihn nur zu gern trinken, weil wir doch seine gesamten Gewebe mit Wasser gesättigt haben müssen, bevor wir „freies“, zur Harnbildung verfügbares Wasser bekommen. Wir haben uns nur stets daran zu erinnern, daß wir mit jeder Wassergabe die Salzkonzentration beim Patienten herabsetzen, und daß wir das Salz bei Funktionieren seiner Nieren aus seinem Körper herauswaschen. Um also unserer Therapie auch hierin Genüge zu tun, geben wir dann per os ein natürliches oder künstliches alkalisches Wasser an Stelle von reinem Brunnen-

wasser. Hierdurch bekommt der Patient zugleich das nötige Wasser und genügend Salze um die schädigende Wirkung des reinen Wassers abzustumpfen. Indem wir nach der intravenösen Einspritzung auf diese Weise mit Alkali und Salze per os oder per rectum fortsetzen, können wir etwa das Befinden des Patienten allmählich bessern. Tritt das jedoch nicht in der gewünschten Weise ein, oder sobald uns das Wiederauftreten auffälliger Erscheinungen oder Symptome informiert, daß unser Patient in seinen alten Zustand zurückfällt, so können wir eine zweite Injektion von 1 oder sogar 2 Litern Lösung, und zwar 6, 12 oder 24 Stunden nach der ersten vornehmen.

Nähere Anleitungen als die obigen lassen sich kaum geben. Wenn der Zustand des Patienten sich für einige Stunden nach der ersten Injektion bessert, dann aber wieder zurückgeht, so wiederholen wir dieselbe zu diesem Zeitpunkt. 500 bis 1000 ccm innerhalb von je 24 Stunden nach der ersten Injektion können sicher ohne Gefahr benutzt werden.

Wenn die Harnverhaltung keine völlige ist, so besitzen wir im Harn einen nutzbaren Anhalt bezüglich der Menge an Alkali und Salz, die wir unserem Patienten aufzwingen dürfen. Es ist unschädlich, dieselben zu geben, und zwar sollen sie so lange verabreicht werden, bis der Harn dauernd neutral oder schwach alkalisch gegen Lackmus reagiert. Aus selbstverständlichen Gründen besteht die Möglichkeit, daß der Urin unmittelbar nach einer intravenösen Injektion alkalisch reagiert, selbst wenn der Säuregehalt des Körpers im allgemeinen noch abnorm hoch ist. Bevor der Urin nicht dauernd neutral bleibt, können wir daher nicht behaupten, daß es tatsächlich gelungen sei, eine angemessene Menge Alkali in den Körper unseres Patienten eingebracht zu haben.

Es ist bisweilen das Erstaunen geäußert worden über die Flüssigkeitsmengen, die in derartigen klinischen Fällen von Nephritis und verwandten Erscheinungen intravenös injiziert werden. Ich habe bis zu 4 Litern in 24 Stunden injiziert. Einige Kliniker haben aus mancherlei Beweggründen dagegen protestiert, daß das gefährlich sei, hauptsächlich aus mechanischen Gründen und weil „hierdurch das Herz belastet wird“. Insoweit, als die Fortschaffung von Wasser aus dem Körper Energie kostet, ist das im gewissen Grade richtig, jedoch nur in sehr beschränktem Umfange, wie ich schon vorher ausdrücklich hervorgehoben habe. Die Physiologen wissen, daß das Volumen des zirkulierendes Blutes mehr als verdoppelt werden kann, ohne irgendeinen bemerkbaren Effekt. Wenn

man das Blut im menschlichen Organismus zu 1/13 des Körpergewichts ansetzt, so geht man noch ganz sicher, wenn man 1 Liter Flüssigkeit für je 13 kg Körpergewicht injiziert. Wie wir jedoch an anderer Stelle ausgeführt haben, bildet das eine Sicherheitsgröße, wenn Blut, mit anderen Worten: Wasser in Verbindung mit einem Kolloid injiziert wird. Denn nur ein solches System verbleibt in den Blutgefäßen. Wenn das Wasser in „freiem" Zustande, wie es z. B. in einer Salzlösung vorhanden ist, injiziert wird, so verläßt es die Blutgefäße rasch wieder, und somit liegt die obere Grenze für die ohne Nachteil injizierbare Menge noch höher. Was wir hier ausgeführt haben, gilt auch noch, sobald wir es mit sklerotisch veränderten Blutgefäßen zu tun haben, obgleich je nach der verminderten Elastizität der Blutgefäße in solchen Fällen eine geringere Injektionsgeschwindigkeit oder eine solche von geringeren Mengen in häufigeren Zwischenräumen, wie es jeweils nach der Auffassung des Operateurs diktiert wird, die einzelnen größeren Injektionsmengen mit Vorteil ersetzen kann.

Ungefähr bei je einen von drei Patienten, die eine alkalische hypertonische Salzinjektion erhalten haben, stellt sich eine gewisse Reaktion ein. Manchmal tritt ein Frostschauer ein, der indessen nie lange andauert, oder es zeigt sich ein leichter Temperaturanstieg. Einmal fand ich Zucker im Harn. Man wird bemerken, daß diese Befunde ähnlich denjenigen sind, die nach intravenöser Injektion von „606" und anderen Heilmitteln beobachtet worden sind. Europäische Autoren haben besonderen Nachdruck auf das destillierte Wasser gelegt, welches zur Bereitung der Lösung verwendet wird und die Befürchtung gehegt, daß in altem destillierten Wasser bisweilen Bakterienprodukte anwesend wären. Aus diesem letzten Grunde habe ich stets die Verwendung von frisch destilliertem Wasser vorgeschrieben, aber auch dann habe ich die obigen Reaktionen wahrnehmen können. Ich schrieb den Einfluß zunächst der Einwirkung des Alkalis auf die roten Blutkörperchen und einer daraus hervorgehenden Hämolyse zu. Das kann jedoch auch nur einen geringen Anteil der Einwirkungen ausmachen, da eine der ungünstigsten Reaktion, die ich je sah, bei einer Frau eintrat, der ich lediglich eine konzentrierte Lösung von neutralem Salz verabfolgte. Um diese Beobachtungen zu erklären — die übrigens momentan an Versuchstieren im Laboratorium näher studiert werden — bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, daß zwei Einflüsse wirksam sind: erstens haben wir es mit einem Schrumpfungseffekt auf die roten Blutkörperchen zu tun, infolgedessen deren Fähigkeit, sich mit

Sauerstoff zu beladen, etwas eingeschränkt wird; und hieraus ergibt sich als Sekundäreffekt und aus dem Salz und Alkali direkt, daß wir zweitens — was noch wichtiger ist — einen Einfluß auf die medulla oblongata zu gewärtigen haben. Dieser letztere Einfluß führt nach meiner Meinung zu Blutgefäßverengerung in der Haut, die wir dann als Schüttelfrost wahrnehmen; folglich kommt es dann zu einer Wärmeretention, die für den Temperaturanstieg haftbar zu machen ist. Das Auftreten von Zucker im Harn ist wohl auf die Einspritzung der hypertonischen Salzlösung zurückzuführen, denn wie C. Bock und F. A. Hoffmann[1]) vor mehreren Jahren gefunden haben, bekommen Kaninchen unter solchen Umständen eine Glykosurie. Wie man diese Einflüsse ausschalten könnte, ist mir noch nicht ganz klar. Meine für mich selbst aufgestellte Regel verlangt die Anwendung von frisch destilliertem Wasser und so langsame Injektion, als es die betreffenden Umstände irgend gestatten. Es ist ohne Zweifel besser, an Stelle einer einzigen, großen intravenösen Injektion, mehrere kleinere, durch Ruheperioden getrennte, zu verabfolgen, damit sich in der Zwischenzeit Salz und Alkali in den Körpergeweben zerteilen können; aber unglücklicherweise ist der kritische Zustand, in dem wir den Patienten so oft finden, nicht immer mit diesem Wunsche vereinbar.

Der Patient soll vor der Behandlung, und auch hinterher, vor körperlicher Anstrengung sorgfältigst geschützt werden. (Wenn vollständige Muskel- und geistige Entspannung nicht leicht zu erreichen ist, so kann eine geringe Dosis von Kodein, Heroin oder Morphium gegeben werden.) Dem Auftreten eines derartigen Schüttelfrostes wird außerdem noch durch warme Decken, heiße Wasserbeutel u. dergl. vorgebeugt.

Vielleicht lassen sich die einzuschlagenden Wege am besten durch die Auszüge einiger klinischer Fälle und meiner Kommentare dazu illustrieren.

IV. Krankengeschichten mit Kommentaren.

1. Fall: G. B., Arbeiter, 24 Jahre alt, vorher von gutem Gesundheitszustand, wurde am 15. Februar 1912, 9 Uhr morgens, unter Aethernarkose wegen eines rechtsseitigen, seit mehreren Jahren bestehenden Leistenbruchs operiert. Die Operation dauerte sehr lange. Die Untersuchung des Urins vor der Operation war negativ gewesen. Es wurde nichts Abnormes beobachtet,

[1]) C. Bock und F. A. Hoffmann, Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1871, 550. Martin H. Fischer, Univ. of Calif. Publications in Physiol. 1, 77 (1903); ibidem 1, 87 (1904); Pflüger's Arch. 106, 80 (1904); ebenda 109, 1 (1905).

außer daß nach der Operation ziemlich starkes Erbrechen eintrat, welches bis spät in den Nachmittag hinein währte. Zu dieser Zeit bekundete der Patient auf Befragen keine Neigung zum Harnlassen. Der gleiche Zustand bestand spät in derselben Nacht, trotzdem der Patient zu dieser Zeit bedeutende Mengen Wasser zu sich nahm und dieselben bei sich behielt. Am folgenden Morgen wurde er katheterisiert und dabei 20 ccm einer bräunlichen, viskosen, stark mit Eiweiß versetzten Flüssigkeit gewonnen. Tagsüber erhielt der Patient heiße Getränke und heiße Packungen als Reizmittel auf die Nierengegend gelegt, ohne daß jedoch freiwillige Entleerung eingetreten wäre. Um 9 Uhr morgens, d. h. 18 Stunden nach Beendigung der Operation, wurde er abermals katheterisiert, wobei sich 15 ccm Urin von der vorher beschriebenen Beschaffenheit ergaben. Zu dieser Zeit wurde die Flüssigkeitsgabe per os unterbrochen und die folgende Lösung mittels kontinuierlicher Tropfmethode ins Rektum injiziert:

Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 . 10H_2O$)	10 g
Natriumchlorid	14 g
Destilliertes Wasser zu	1000 ccm.

Der Patient behielt diese Lösung gut bei sich und hatte um 10^{30} Uhr den ganzen Liter Injektion aufgenommen. Um 11^{45} Uhr wünschte er zu urinieren und entleerte 180 ccm stark eiweißhaltigen, mit Zylindern und roten Blutkörperchen versetzten Harn. Um 1 Uhr mittags urinierte er weitere 160 ccm und um 3 Uhr 205 ccm; zu dieser Zeit war der Harn fast wasserklar.

Da er über Durst klagte, wurde ihm jetzt stündlich ein Glas Wasser zugestanden. Die Harnsekretion hielt an, so daß am 16. Februar, 9 Uhr morgens, d. h. 24 Stunden nach Beginn des Einlaufs, 2350 ccm abgegangen waren. Am gleichen Abend war der Eiweißgehalt auf eine Spur zurückgegangen, und es konnten nur noch vereinzelte granuläre Zylinder gefunden werden.

In den beiden folgenden Tagen, während welchen 2470 bzw. 2385 ccm Harn entleert wurden, verschwanden diese Harnsymptome vollständig. Der Harn dieses Patienten, der zurzeit vollständig gesund ist, wurde seitdem wiederholt und stets mit negativem Ergebnis untersucht.

2. Fall: M. L. T., Wäscherin, 47 Jahre alt, wurde wegen eines ausgedehnten Dammbruches mit Vorfall des Uterus, am 1. Juli 1912, 8^{30} Uhr vormittags, unter Aethernarkose operiert. Sie hatte schon vorher kein gutes Allgemeinbefinden aufzuweisen gehabt, obgleich sie über nichts Besonderes, ausgenommen ihren Uterusbefund, klagte. Die Harnuntersuchung bei der Aufnahme ins Krankenhaus am Tage vor der Operation hatte eine Spur von Eiweiß und vereinzelte Zylinder ergeben, jedoch schien der allgemeine Zustand der Patientin nicht so schlecht zu sein, daß die sehr notwendige Operation kontraindiziert gewesen wäre. Ihr Zustand nach derselben war befriedigend, nur urinierte sie nicht. Katheterisieren 12, 20 und 28 Stunden nach Rückkehr aus dem Operationssaal waren erfolglos. Am 2. Juli, 9 Uhr abends, als der Katheterisus wmiederum resultatlos blieb, erhielt sie eine langsam einlaufende intravenöse Injektion von 1600 ccm folgender Mischung:

Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 . 10H_2O$)	10 g
Natriumchlorid	14 g
Destilliertes Wasser zu	1000 ccm.

Sie wurde dann um 3 Uhr morgens abermals katheterisiert, wobei 90 ccm eines viskosen, bräunlichen, mit Eiweiß und Zylindern beladenen Urins gewonnen wurden; derselbe reagierte gegen Methylrot stark sauer. Um 7 Uhr morgens wurden weitere 90 ccm von ähnlichem Aussehen erhalten. Mit Rücksicht auf die Dammoperation unterblieb eine Rektalinjektion von Alkali und Salz, doch erhielt die Patientin stündlich ein halbes Glas Vichywasser mit je einem halben Gramm von Natriumbikarbonat und Magnesiumoxyd. Auf diese Maßnahme wurden insgesamt 420 ccm bräunlicher, stark eiweißhaltiger mit Zylindern gefüllter Harn während der ersten 24 Stunden nach der intravenösen Injektion entleert. Diese Alkali-Therapie wurde fortgesetzt; der Harn wurde gegen Lackmus neutral und blieb so nach dem 5. Juli. Während der zweiten Periode von 24 Stunden sezernierte die Patientin 670 ccm und während der dritten 1140 ccm Harn. Derselbe wurde klarer, die Zylinder spärlicher und der Eiweißgehalt ging stetig zurück (von 9 g im Liter in den ersten Harnproben auf 1,5 g in denjenigen vom 5. und 6. Juli). Den weiteren Verlauf zeigt die folgende Uebersicht:

Für einen Zeitraum von je 24 Stunden	Harnmenge ccm	Gramm Eiweiß im Liter (Esbach)
7. Juli	1790	1,0
8. Juli	2100	0,8
9. Juli	1873	0,9
10. Juli	1840	0,5

Zahlreiche hyaline und granuläre Zylinder fanden sich noch in all diesen Proben. Diese Verhältnisse setzten sich fort mit einer Harnsekretion von 1700 bis 2200 ccm während je 24 Stunden bei einem Eiweißgehalt, der von 0,5 g im Liter wenig abwich, bis die Patientin am 21. Juli aus dem Hospital entlassen wurde.

Eine nach ihrer Operation vorgenommene, eingehendere körperliche Untersuchung, als vorher möglich gewesen war, zeigte, daß die Patientin leicht tastbare periphere Blutgefäße bei augenscheinlich vergrößertem, aber regelmäßig arbeitendem Herzen besaß. Der systolische Blutdruck betrug 165 mm Quecksilbersäule, der diastolische 140 mm. Druckempfindliche Knochen und ein schmerzhaftes tibiales Periosteum, ein druckempfindliches Nasenbein, unbestimmte nächtliche Schmerzen, sowie drei Fehlgeburten, für welche sonst keine Veranlassung zu finden war, führten im Zusammenhang mit den bei Aufnahme ins Krankenhaus gefundenen Zylindern und Eiweiß im Harn zu der Diagnose, daß syphilitische Gefäßerkrankung mit kardialer Hypertrophie unter Einbeziehung der Nieren (chronische interstitielle Nephritis) bestand.

Seit Verlassen des Hospitals haben wir diese Patientin gelegentlich gesehen. Etwas Eiweiß und einige Zylinder finden sich stets in ihrem Harn und ihr Blutdruck hält sich dauernd um 160 mm herum. Sie selbst klagt über nichts Besonderes und fühlt sich durch die Operation bedeutend gebessert.

Im Sinne unserer Betrachtungen in den vorhergehenden Abschnitten dieser Arbeit wird die Tatsache niemanden überraschen können, daß eine anaesthesia nephritis, wie sie durch diese beiden Fälle illustriert wird, leicht gebessert wird, sobald Alkali und Salz in

den Körper eingebracht werden. Das Auftreten einer Anästhesie bedeutet die Einführung eines Giftes in den Körper, welches die normalen chemischen Oxydationsvorgänge in nahezu allen Zellen des Körpers beeinträchtigt; und daß hierauf dann eine abnorme Produktion und Anhäufung von Säure im Körper erfolgt, wird nicht nur durch den Durst, über den der Patient klagt, sondern auch durch das beschleunigte Atmen und den beschleunigten Herzschlag bezeugt, ferner durch den abnorm hohen Säuregehalt (Wasserstoff-Ionengehalt) des postanästhetischen Urins und das Auftreten derartiger Säureprodukte in ihm, wie Azeton, Diazetessigsäure, Milchsäure usw. Sobald wir jedoch mit der Anästhesie aufhören, so beginnt der Patient das Anästhetikum auszuatmen und so verschwindet dann in verhältnismäßig kurzer Zeit die für die abnorme Säureproduktion und -ansammlung im Körper verantwortliche Intoxikation.

In der Regel vermag der Patient auch die aus der letzteren herrührenden Säureprodukte zu oxydieren, und so kann man als eine gewöhnliche Erscheinung beobachten, daß ein Patient eine Anästhesie ohne schlechte Nachwirkungen übersteht. Bisweilen gelingt es ihm jedoch nicht, diese Einwirkungen so vollständig zu überwinden und wenn dann diese Intoxikation hauptsächlich in seinen Nieren zutage tritt, so sprechen wir von einer „postoperativen Nephritis". (Wenn sie zufälligerweise seine Leber ergreift, so sagen wir, er leidet an einer „postoperativen Gelbsucht", an einer „Chloroform-Leber" und dergl.) Ganz offenbar liegt nichts Ueberraschendes in der Tatsache, daß eine Anwendung von Alkali und Salz diesen Zustand bessert. Das Alkali neutralisiert die anwesenden abnormen Säuremengen und die erhöhte Salzkonzentration reduziert das Wasserbindungsvermögen der gequollenen Nieren- (und anderer Körper-) Kolloide. Wenn der Angriff auf sie nicht zu tiefgreifend gewesen ist (oder in kolloidchemischer Ausdrucksweise: wenn die für die Nephritis charakteristische Veränderung der Kolloide nicht zu einer „irreversiblen" geworden ist), so führen diese Maßregeln die Nieren rasch in einen normaleren Zustand zurück. Sobald die Niere entquillt, so tritt eine bessere Blutzufuhr zu diesem Organ ein, und dann werden die Nierenzellen selbst wieder in die Möglichkeit versetzt, ihre Arbeit wieder aufzunehmen. Wenn wir aber dieses Resultat erst einmal erreicht haben, brauchen wir einen Rückfall kaum zu befürchten, weil das ursprüngliche Intoxikans (die Anästhesie) zu dieser Zeit aus dem Körper schon gewichen ist, und so die erreichte Besserung zu einer dauernden wird.

Was wir eben besprochen haben, paßt nach meiner Ansicht auf Fall 1. — Im 2. Falle bleibt das Problem im wesentlichen das gleiche, nur daß die Anästhesie-Intoxikation hier zu den Folgen einer Blutgefäßerkrankung, die an und für sich schon zu den Symptomen einer Nephritis Veranlassung gab, noch hinzukommt. Die Folgen der Anästhesie-Intoxikation könnten wie beim 1. Fall überwunden werden, jedoch vermag die Injektion von Salz und Alkali eine Endomesarteritis mit ihren Einwirkungen auf die Niere nicht zu beseitigen, und daher werden Zylinder, Eiweiß usw. im Harn auch weiterhin gefunden, selbst wenn die Harnverhaltung infolge der Anästhesie gebessert worden ist.

Sobald wir nun den Namen irgendeiner anderen Intoxikation an Stelle von „Anästhesie" in diesen Erwägungen setzen, so haben wir nach meiner Ansicht die Lage, wie sie sich bei den Nephritiden darstellt, die wir bei irgendeiner der akuten Infektionen und bei den verschiedenen anderen akuten Intoxikationen, welche wir in Verbindung mit dem Auftreten von Nephritis kennen, beobachten. Auch hier wiederum hilft die Natur sich in der Mehrzahl der Fälle selbst; sobald sie es aber einmal nicht tut, so haben wir wiederum die Möglichkeit, die Beschaffenheit der Sekretion durch Alkali, Salze und Wasser zu bessern. Eine derartige Situation soll im 3. Fall veranschaulicht werden, bei dem ein unbekanntes Intoxikans zu einer Harnverhaltung führte.

3. Fall. (Dr. Elizabeth Campbell, Cincinnati, Ohio.) A. H., Mädchen von $3^1/_2$ Jahren, war vorher niemals krank gewesen. Beim ersten Besuch litt sie stark an Nausea und Erbrechen. Es bestand ein leichtes allgemeines Oedem und ihre Urinabscheidung war gering. Der Harn enthielt viel Eiweiß und Zylinder. 0,85 prozentige Chlornatriumlösung per rectum und Kalomel per os besserte den Zustand des Kindes und brachte die gewöhnliche Harnmenge wieder zum Vorschein. Fünf Tage später berichtete die Mutter, daß das Kind seit 2 Uhr nachmittags des vorhergehenden Tages keinen Harn mehr gelassen hätte. Es erhielt darauf heiße Bäder und schwitzte mehrere Male. Auch wurden mehrere Dosen von 0,3 g Natriumbikarbonat per os verabfolgt und das Kind zum Wassertrinken genötigt. Es hatte einmal erbrochen und war außerordentlich still. Temperatur und Atmung waren normal; der Puls betrug 76. Zur Nacht wurden 0,2 g Kalomel eingegeben und über Nacht heiße alkalische Getränke, Schwitzpackungen und weitere Dosen von 0,85 prozentiger Chlornatriumlösung per rectum. Die Anurie blieb jedoch bestehen. Dieses Behandlungsschema wurde auch für den folgenden Tag noch beibehalten. In der Zwischenzeit hatte das allgemeine Oedem zugenommen, die Patientin erbrach, war stuporös geworden und die Pupillen reagierten nur langsam. Bei der Konsultation am frühen Abend dieses, des dritten Tages der Anurie, wurde beschlossen, die Anwendung einer alkalischen hypertonischen Natriumchloridlösung zu versuchen. Da man annahm,

daß etwas Urin in der Blase sein könnte, wurde das Kind katheterisiert, wobei ein Teelöffel blutigen Harns gewonnen wurde. Um 9 Uhr abends wurden 320 ccm der folgenden Lösung ins Rektum unter langsamem Eintropfenlassen injiziert, die von dem Kinde vollständig zurückbehalten wurden:

Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 . 10H_2O$)	15 g
Natriumchlorid	14 g
Destilliertes Wasser zu	1000 ccm.

Das Kind hatte eine ruhelose Nacht. Um 5 Uhr morgens gab es 90 ccm Harn, das wie reines Blut aussah. Das geschah 63 Stunden nach der zuerst beobachteten Harnverhaltung. Um 6^{15} Uhr morgens wurden weitere 130 ccm blutigen Harns gelassen; um 7^{30} Uhr morgens noch 256 ccm mit nur wenig Blut. Um 10 Uhr vormittags ging mit einem wässerigen Stuhl eine große Menge Harn fort. Eine Stunde später wurden 250 ccm der obigen alkalischen hypertonischen Natriumchloridlösung langsam ins Rektum injiziert. Die Wärterin berichtete, daß während des Nachmittages „der Urin in fast stetigem Strome floß". Der Eiweißgehalt desselben ging rasch zurück, so daß am folgenden Tage nur noch eine Spur gefunden werden konnte und das Eiweiß am vierten Tage ganz verschwand. Ebenso ging das allgemeine Oedem rasch zurück und war am dritten Tage nach dem Wiedereintreten der Harnsekretion völlig geschwunden. Die Genesung verlief ohne Zwischenfall.

Der ursprüngliche für die Herausbildung einer Schwangerschafts-Nephritis verantwortliche ätiologische Faktor ist beseitigt, sobald die Patientin entbunden worden ist. Eine derartige Patientin ist meines Erachtens in der gleichen Lage, wie jemand, bei dem wir die Darreichung eines Anästhetikums ausgesetzt haben. Wenn eine Frau nach der Beendigung der Schwangerschaft nicht die von uns zu erwartenden Fortschritte macht, so vermögen wir sie meines Erachtens darin zu unterstützen, indem wir ihr Alkali und Salze verordnen. Hierzu mögen die Fälle 4 und 5 als Illustrationen dienen.

4. Fall: (Dr. E. A. Majors, Oakland, California.) Frau A. B., zum zweiten Male schwanger und am Ende des 9. Monats, wurde in Geburtswehen aufgefunden und gebar um 1 Uhr nachts ein lebendes gesundes Kind auf völlig normalem Wege. Irgendwelche Vorgeschichte war nicht zu erhalten. Nach Ablauf der Wehen fiel sie in tiefen Schlaf, und es war um 5 Uhr morgens nicht möglich, sie aufzuwecken. Da kein Anzeichen für eine Urinsekretion vorlag, wurde sie um 6 Uhr morgens katheterisiert; es wurde dabei kein Harn erhalten. Um 7 Uhr morgens hatte sie zwei schwere Konvulsionen, nach deren Verlauf sie in tiefem Stupor lag, bei raschem Atem. Um 10 Uhr morgens wurde sie wiederum katheterisiert, aber es wurde abermals kein Harn erbeutet. Sie erhielt nun per rectum unter langsamem Einlauf die folgende Injektion:

Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 . 10H_2O$)	15 g
Natriumchlorid	14 g
Destilliertes Wasser zu	1000 ccm.

60 ccm Harn wurden eine Stunde nach Beginn der Injektion erhalten, und eine halbe Stunde später 130 ccm, welche mit Eiweiß und Zylindern versetzt waren. Zugleich begann die Patientin geistig klarer zu werden. Drei Stunden nach Beginn der Injektion konnte sie bereits wieder auf Fragen antworten. Es wurde ihr Wasser per os aufgezwungen. Später am Nachmittag wurden ihr weitere 500 ccm der obigen Lösung per rectum verabfolgt, und das auch am folgenden Tage wiederholt. In den ersten 24 Stunden wurden 1525 ccm Urin erhalten, am zweiten Tage 2240 ccm. Zu gleicher Zeit verminderten sich der Eiweißgehalt und die Zahl der Zylinder und am dritten Tage wurde der Harn völlig klar. Darauf folgte eine rückfallsfreie Genesung.

5. Fall: (Dr. N. A. Hamilton, Franklin, Ohio.) Während der letzten Woche ihrer Schwangerschaft litt Frau M., 29 Jahre alt, an einem Oedem der Beine und an Störung des Sehvermögens bis zu dem Grade, daß sie nicht imstande war, ihre Freunde auf der Straße zu erkennen. Ihr Harn während dieser Zeit wurde von ihrem Arzte nicht untersucht, doch hatten voraufgehende Untersuchungen ein negatives Resultat gehabt. Zur bestimmten Zeit, am 24. März, traten die Wehen ein und sie wurde durch Dr. S. S. Stahl von einem lebenden Kinde normal entbunden. Die Geburt erfolgte sehr rasch. Die Patientin machte normale Fortschritte bis zum vierten Tage (27. März), wo sie eine Temperatur von 102° F (39° C) bei einem Pulse von 110 aufwies. Man führte diesen Zustand auf eine Infektion des Geburtskanals zurück. Zu gleicher Zeit wurde sie ausgesprochen nervös, klagte über Kopfschmerzen und starkes Ohrensausen. Der Harn wurde sehr knapp und war stark beladen mit Eiweiß und Zylindern. Dieser Zustand bestand bis zum 31. März. An diesem Tage wurde der Kopfschmerz sehr stark, Nausea und Erbrechen stellten sich ein und eine ausgesprochene Steifheit der rechten Extremitäten trat auf. Die Patientin war bleich und allgemein ödematös; dazu gesellte sich Muskelzwicken in verschiedenen Teilen des Körpers. Vom Mittag dieses Tages ab wurden Gaben von Natriumkarbonat und Natriumchlorid (0,33 g von jedem, stündlich in einem halben Glas Wasser) per os verabreicht und am folgenden Tage wurde diese Behandlung in der folgenden Dosierung per rectum fortgesetzt:

Natriumkarbonat ($Na_2CO_8 . 10H_2O$)	10 g
Natriumchlorid	14 g
Destilliertes Wasser zu	1000 ccm.

In den 24 Stunden, während Verabreichung der beiden Salze per os, besserte sich der Zustand der Patientin nur wenig. Als am folgenden Tage dann die Behandlung per rectum begann, trat rasch Besserung ein. Der Krankheitsverlauf ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt (siehe S. 377).

Aus selbstverständlichen Gründen wird unsere Prognose ungünstiger und müssen unsere Anstrengungen bedeutender werden, wenn die Intoxikation sich in die Länge zieht oder einen hartnäckigeren Typus annimmt. Wir begegnen dieser Situation bei anhaltenden Infektionen, bei akuten Infektionen, welche Toxine zurücklassen, die besonders fest in den Nierenzellen haften (Scharlachfieber?), und bei Vergiftungen vom Typus der Phosphor- und Metallvergiftungen.

24 stündige Beobachtungs-perioden	höchster Puls	höchste Tem-peratur	Harn-menge ccm	Verordnung	Bemerkungen
		Grad F			
1. April	110	102	720	Salz und Alkali per os	Erscheinungen u. Symptome wie oben. Allgemeines Zucken. Viel Eiweiß.
2. April	115	102,2	3420	Salz und Alkali per rectum	Allgemeine Symptome gebessert; weniger Eiweiß.
3. April	100	101	2730	desgl.	Patientin fühlt sich wohler, weder Kopfschmerz, noch Nausea oder Erbrechen. Oedem geringer. Eiweißmenge bedeutend geringer.
4. April	80	101	3060	rektale Behandlung ausgesetzt; Alkali und Salz nur per os	Wie oben; das Oedem läßt nach; Eiweiß nur noch in Spuren.
5. April	78	101,3	2700	Salz und Alkali nur per os	Eiweiß nur noch spurenweise.
6. April	84	101,1	1680	wie oben	Weder Eiweiß noch Zylinder.
7. April	84	100,4	1110	wie oben	wie oben.
8. April	80	100,4	1530	wie oben	wie oben.
9. April	78	100,1	1500	wie oben	Oedem völlig geschwunden; Patientin fühlt sich vollständig wohl. Weder Eiweiß noch Zylinder.

Die Temperatur hielt noch einige Tage länger an, doch nahm die Wiederherstellung der Patientin im übrigen einen ungestörten Verlauf.

Einige derselben rufen nicht nur gleich vom Anfang aus irreversible Veränderungen der Kolloide (Nekrosis) in den Nierenzellen hervor — Veränderungen, welche sich daher niemals durch irgendeine therapeutische Maßnahme „kurieren“ lassen —, sondern, selbst wenn derartige Verhältnisse nicht eintreten, so sind doch bei diesen andauernden Intoxikationen die Störungen der normalen Oxydationsvorgänge in den Nierenzellen von hartnäckigerer Art, und demzufolge muß unsere Therapie ebenfalls eine beharrlichere sein. Daher vermag

eine einmalige Dosis von Alkali und Salz bei Nephritiden im Gefolge von Quecksilber- oder Arsenikkuren, oder im Gefolge von akuten oder chronischen Infektionen, oder etwa bei den Schwangerschaftsintoxikationen der Frauen kaum mehr als eine zeitweilige Linderung hervorzurufen. Wir müssen vielmehr die Intoxikation bekämpfen, solange sie anhält, und nur so weit, als die Natur derselben das erfolgreich durchzuführen gestattet oder unsere Kunst dem betreffenden Falle gerecht zu werden vermag, dürfen wir auf einen guten Ausgang hoffen.

Für vorstehende Bemerkungen mögen die Fälle 6 bis 11 als Beispiele dienen.

6. Fall: (Dr. W. A. Clark, San Leandro, California.) Frau C. H., 35 Jahre alt, zum zweiten Male schwanger, kam zur Untersuchung im März 1911. Die letzte leichte Menstruation war am 22. Januar gewesen. Ein Jahr vorher hatte sie ein ausgetragenes Kind geboren. In den letzten Monaten dieser ersten Schwangerschaft waren ihr Lippen und Gesicht geschwollen und sie hatte viel unter Kopfschmerz und partieller Blindheit zu leiden gehabt. Zur Zeit ihres ersten Besuches und später noch wiederholt ergaben die körperliche Untersuchung sowie die ihres Harns nichts Abnormes. Am 11. August wies sie ein ausgesprochenes allgemeines Oedem auf, klagte über Kopfschmerzen, äußerste Ruhelosigkeit, Schlaflosigkeit, getrübtes Sehvermögen und beständige Nausea. Ihre Harnabsonderung war auf 500 ccm in 24 Stunden zurückgegangen, der Harn war stark sauer mit viel Eiweiß und Zylindern. Sie wurde darauf sogleich ins Krankenhaus geschickt und bei wasserreicher Diät mit viel Alkalien, Gemüse und Milch zu Bett gehalten. Sie erhielt Epsomsalz per os und wiederholte langsame Injektionen von 0,85prozentiger Natriumchloridlösung per rectum. Bei dieser Behandlungsweise verschwanden die sämtlichen Merkmale und Symptome, einschließlich von Eiweiß und Zylindern, und die Harnmenge stieg auf 2200 bis 2674 ccm in je 24 Stunden. Am 26. August fühlte sich die Patientin so wohl, daß sie darauf bestand, aufzustehen und sich in ihrem Zimmer zu beschäftigen. Am zweiten Tage nach dieser wiederaufgenommenen Tätigkeit, stellten sich ihre Kopfschmerzen wieder ein und ebenso kehrten ihre Nervosität und Schlaflosigkeit zurück. Am 29. August bekam sie Nausea und schweres Erbrechen und ihr Sehvermögen war stark getrübt; das Oedem an den Beinen und dem Gesicht stellte sich ebenfalls wieder ein und ihre Harnmenge ging etwas — auf 1984 ccm in 24 Stunden — zurück. Bei der Kochprobe erstarrte die gesamte angewandte Harnmenge. Dieser Zustand hielt an bis 11^{30} Uhr abends des 30. August, dann wurden die Kopfschmerzen, Nausea, Erbrechen usw. so ernster Natur, daß man sich zu einer intravenösen Injektion von Alkali und Salz in folgender Mischung entschloß:

Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$)	10 g
Natriumchlorid	14 g
Destilliertes Wasser zu	1000 ccm.

Nach einer Stunde äußerte die Patientin von selbst, daß ihre Kopfschmerzen und Nausea sich gebessert hätten, und daß sie sich munterer fühle. Sie schlief

gut und verbrachte den nächsten Vormittag bei Wohlbefinden. Die in der Nacht und am frühen Morgen vorgenommenen Harnuntersuchungen zeigten ein deutliches Abnehmen der sezernierten Eiweißmenge. Obgleich sich die subjektiven Symptome der Patientin fortwährend besserten, stieg der Eiweißgehalt des Harns wieder so stark an, daß bei der Kochprobe am Morgen des 1. Septembers der ganze Inhalt des Reagenzglases zu einer festen Masse erstarrte. Die Menge des erhaltenen Urins blieb weiter genügend, sie betrug 1984 bzw. 2048 ccm für die letzten beiden Perioden von 24 Stunden. Man hielt es für geraten, die Uterusentleerung einzuleiten und am 1. September um 10 Uhr morgens begann man, die Erweiterung des Muttermundes durch mit Wasser gefüllte Gummisäcke vorzunehmen. Zwei Stunden später stellten sich rhythmische Wehen ein. Als die Wehen in Häufigkeit und Schwere zunahmen, verschlimmerten sich wieder die Kopfschmerzen und die Nausea der Patientin, während zugleich die Harnabsonderung nachließ. Um 4 Uhr nachmittags erbrach die Patientin und bekam Zuckungen in Gesicht und Armen. Dies hielt an mit Unterbrechungen bis 11 Uhr abends, zu welcher Zeit 2 Liter der Alkali-Salz-Mischung von der vorher in diesem Falle angegebenen und angewendeten Zusammensetzung intravenös injiziert wurden. Kurz darauf besserten sich die subjektiven Symptome der Patientin, sie verfiel in Schlaf und verbrachte eine ziemlich gute Nacht; die Untersuchung des Urins ließ wieder eine ausgesprochene Abnahme des Eiweißgehaltes erkennen. Der allgemeine Zustand war gut und am Abend des 2. September wurde sie unter Aethernarkose von einem 1750 g wiegenden weiblichen Kind entbunden (linke Schulterlage mit Umdrehung). Auf dem Operationstisch erhielt die Patientin 1000 ccm einer 0,85 prozentigen Natriumchloridlösung unter die Haut injiziert und die darauf folgende Behandlung wurde fortgesetzt mit der gleichen Salzlösung per rectum und alkalischem Wasser (1 g Natriumkarbonat in einem Glas Wasser stündlich) per os. Die Harnsekretion sank bei dieser Behandlungsweise niemals unter 2200 ccm in 24 Stunden.

Am 4. September hatte sich das Eiweiß im Harn bis auf eine Spur verloren und verschwand am nächsten Tage völlig. Seitdem zweimal täglich vorgenommene Harnuntersuchung ergab unveränderlich alkalische Reaktion gegen Lackmuspapier und Abwesenheit von Eiweiß. Das allgemeine Oedem verschwand am dritten Tag nach der Entbindung. Am 17. September war die Patientin völlig genesen.

7. Fall: (Dr. N. A. Hamilton, Franklin, Ohio.) Frau C., 27 Jahre alt, Primipara im 7. Monat, wies bei der Untersuchung am 3. September nichts Abnormes auf. Am 20. September fand sich etwas Eiweiß im Harn und am 27. wurde es in bedeutender Menge gefunden. Ihr Allgemeinzustand war ein guter.

Am 2. Oktober, vormittags 10 Uhr, bekam sie plötzlich Nausea und Erbrechen, welches die Nacht über anhielt. Um 3^{30} Uhr morgens verlor sie zeitweise das Bewußtsein. Schwere Kopfschmerzen, etwas Oedem an Beinen und Gesicht, Puls 100 und hart. Sie erhielt darauf Veratrum mittels hypodermatischer Injektion. Um 8^{30} Uhr vormittags war der Puls auf 52 gesunken, Temperatur normal. Während der ganzen Nacht war kein Harn gelassen worden, jetzt gab sie 30 ccm von sich. Die Patientin war benommen, erbrach häufig, hatte Nackenschmerzen und ihr Sehvermögen war undeutlich. Sie erhielt darauf 800 ccm einer starken (hypertonischen) Natriumchloridlösung (1,5 prozentig) per rectum,

welche vollständig zurückgehalten wurde. Um 11³⁰ Uhr vormittags erfolgten 90 ccm dunkelgefärbten mit Zylindern und so viel Eiweiß beladenen Harns, daß er bei der Kochprobe in eine feste Masse gerann. Auf eine weitere Injektion von 800 ccm der obigen Natriumchloridlösung verlor sie um 2 Uhr nachmittags zusammen mit dem Stuhl eine nicht gemessene Menge Harn. 20 Minuten später trat eine minutenlange Konvulsion ein, die sich nach einer halben Stunde nochmals wiederholte. Die Patientin erbrach und konnte keine Farben mehr unterscheiden; zugleich trat ein allgemeines Muskelzucken ein. Sie wurde darauf um 3³⁰ Uhr allgemein anästhesiert und der Versuch unternommen, den ganz harten Muttermund instrumentell zu erweitern. Um 5 Uhr morgens rissen die Membranen und zur selben Zeit wurden durch Katheterismus 30 ccm eines dunkelbraunen Urins erhalten. Um 6 Uhr nachmittags erreichte die Temperatur 100,2° F in der Achselhöhle gemessen. Sie erhielt jetzt wiederum eine Injektion von 800 ccm einer starken Salzlösung per rectum, die um 8 Uhr abends nochmals wiederholt wurde, jedoch behielt sie beide nicht genügend bei sich. Um 10 Uhr abends ging ein wenig Harn (ca. 30 ccm nach Schätzung) mit dem Stuhl fort. Um Mitternacht war die Temperatur 100,2° F, die Patientin war benommen, konnte zwischen Mann und Weib nicht auseinanderhalten und war völlig außerstande, zwischen weiß und schwarz zu unterscheiden. Zu dieser Zeit erhielt sie die folgende Mischung intravenös:

Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 . 10H_2O$)	20 g
Natriumchlorid	28 g
Destilliertes Wasser	2000 ccm.

Die Injektion dauerte eine Stunde. Während derselben machte die Patientin von selbst die Mitteilung, daß die Nausea gewichen sei und daß auch die Kopfschmerzen nachließen. Um 2³⁰ Uhr morgens (4. Oktober) sezernierte sie 75 ccm eines dunkelbraunen, mit Zylindern und so viel Eiweiß versetzten Harns, daß derselbe bei der Kochprobe fast fest wurde. Um 4 Uhr morgens gab sie weitere 75 ccm und um 6⁴⁵ Uhr morgens noch 95 ccm. Während der Zwischenzeit schlief sie zeitweilig. Beim Erwachen waren Nausea und Kopfschmerzen geschwunden, sie konnte wieder große Gegenstände erkennen und Farben unterscheiden. Von jetzt an erhielt sie den ganzen Tag über Wassergaben per os und 5 Injektionen von jedesmal 400 ccm der oben angegebenen Natriumkarbonatchloridlösung per rectum, welche sie gut bei sich behielt. Harn wurde jetzt ungefähr alle drei Stunden gelassen, und zwar in zunehmenden Mengen. Um Mitternacht, d. h. 24 Stunden nach der ersten intravenösen Injektion, hatte sie, ungerechnet zwei „größere" verlorene Portionen, im ganzen 572 ccm sezerniert. Die letzten Portionen waren heller gefärbt und enthielten viel weniger Eiweiß, als die oben beschriebenen Proben.

In der Nacht vom 5. Oktober traten die Wehen ein, um 8 Uhr morgens wurde die Zange eingeführt und die Patientin von einem mazerierten Fötus entbunden. Trotz der Anstrengungen durch die Wehen sezernierte sie zwischen Mitternacht und der Zeit der Entbindung von der Frucht 320 ccm Harn. Ueber Nacht konnten die Alkalisalzgaben von ihr nicht zurückgehalten werden, doch während des Tages erhielt sie vier Einläufe von je 400 ccm und behielt dieselben bei sich. Während dieser zweiten Periode von 24 Stunden betrug die sezernierte Harnmenge 734 ccm. Nach der Entbindung ging die Temperatur,

welche in der Nacht zuvor bis auf 103,6° F (im Munde gemessen) gestiegen war, auf normal zurück.

In der 24-Stundenperiode des 6. Oktobers erhielt die Patientin vier Einläufe von je 500 ccm der Alkali-Salz-Mischung, welche sie bei sich behielt, und außerdem trank sie stündlich ein Glas Wasser. Die Harnausbeute dieser Periode betrug 1840 ccm, wobei zwei mit dem Stuhl verlorene Harngaben nicht eingerechnet sind. Die letzten Portionen derselben enthielten nur wenig Eiweiß. Die Patientin schlief gut und nahm ihre Nahrung — Toast, Haferschleim, Eier, Milch und Fleischbrühe — gern.

In den nächsten beiden Tagen wurden die Alkali-Salz-Einläufe auf täglich zwei reduziert, je einer nachts und morgens und dann gänzlich damit aufgehört. Sie wurde auf liberalere Diät gesetzt, mußte aber fleißig Wasser trinken; Zitronen- und Pomeranzenlimonade wurden verordnet. Sobald als das Alkali nicht mehr rektal gegeben wurde, erhielt die Patientin Natriumkarbonat (0,5 g) in einem Glas Wasser, so oft wie sie es nur irgend trinken konnte, sowohl bei Tage wie des Nachts, auch wurde sie angewiesen, ihre Speisen reichlich zu salzen. Ihre Harngaben waren in dieser Behandlungsperiode folgende:

7.	Oktober	3616	ccm
8.	„	3264	„
9.	„	3520	„
10.	„	2528	„
11.	„	2108	„
12.	„	2396	„
13.	„	2432	„
14.	„	2400	„
15.	„	4096	„
16.	„	3808	„
17.	„	3200	„
18.	„	1920	„
19.	„	1915	„

Die bedeutende Zunahme in der Harnmenge am 15. Oktober erfolgte auf eine Vermehrung der per os eingegebenen Alkali-Salzgabe; die Verringerung am 18. Oktober auf eine Herabsetzung derselben.

Das Oedem war geschwunden und der Eiweißgehalt ging am 7. Oktober bis auf eine Spur zurück, welche bis zum 19. Oktober noch bestehen blieb. Die Patientin wies einen leichten Temperaturanstieg (100,8° F) am vierten Tage nach der Entbindung auf, bei Anwendung intrauteriner Spülungen mit Sublimat und Jod ging dieselbe jedoch wieder herab, so daß an den Nachmittagen bis zum 17. Oktober nur Temperaturen von 99,0 bis 99,2° gemessen wurden. Vom 16. Oktober ab wurde die Diät nicht mehr beschränkt und am 17. Oktober durfte die Patientin zum ersten Male sitzen. Ihre Genesung verlief weiter ohne Zwischenfall und die Wiederherstellung gelang vollständig.

8. Fall: (Dr. Dudley Smith, Oakland, California.) Frau W., 30 Jahre alt, seit 7 Monaten schwanger, kam im Mai 1911 zur Untersuchung mit folgender Krankengeschichte: Nephritis und drohende Eklampsie bei ihrer ersten Schwangerschaft vor 10 Jahren. Die zweite vor 3 Jahren war ergebnislos verlaufen. Die Harnuntersuchung beim ersten Besuch verlief negativ. Am 7. Juni begann sich

in ihrem Harn Eiweiß zu zeigen und sie wies deutliche Anzeichen einer allgemeinen Intoxikation auf; ein Oedem an den Beinen und dem Gesicht stellte sich ein. Sie wurde zu Bett gelegt und auf Milchdiät gesetzt und ihr salinische Abführmittel verordnet. Bei dieser Behandlungsweise trat jedoch keine Besserung ein. Vom 1. Juli an wurde eine aktive Behandlung mit Alkalien begonnen; sie erhielt zweistündlich 1 bis 1,5 g Natriumkarbonat in einem Glas reinen Wassers oder Vichywasser gelöst.

Hierauf trat deutliche und positive Besserung der allgemeinen Symptome ein und das Oedem verschwand vollständig. Sie erhielt darauf die Erlaubnis, wieder aufzustehen, doch wurde die Alkali-Therapie noch fortgeführt. Bei dieser Behandlungsweise wurde sie bis zum Ablauf der Schwangerschaftszeit durchgebracht, ohne daß sich wieder allgemeine Symptome gezeigt hätten. Ihre Harnsekretion schwankte zwischen 1800 und 2800 ccm täglich, etwas Eiweiß und einige Zylinder waren auch weiterhin stets in ihrem Harn anzutreffen. Am 24. Juli klagte sie über fortgesetzte heftige Schmerzen im Uterus und zugleich stellten sich ein beträchtliches Nachlassen der Harnmenge, äußerste Nervosität, und starke Kopfschmerzen, von Nausea und Erbrechen begleitet, ein. Am Morgen des 25. Juli hörte die Harnsekretion vollständig auf. Sie wurde mittags ins Krankenhaus geschickt und erhielt eine langsam laufende rektale Injektion folgender Mischung:

Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 . 10H_2O$)	15 g
Natriumchlorid	14 g
Destilliertes Wasser	1000 ccm.

Um 3 Uhr nachmittags hatten die Uterusschmerzen, Kopfweh und Nausea nachgelassen und die Patientin fiel in Schlaf. Um 4 Uhr nachmittags wurde die rektale Injektion wiederholt und fast 1 Liter Injektionsflüssigkeit dabei absorbiert. Um 11 Uhr nachts ließ die Patientin 258 ccm Harn und verbrachte bei gesundem Schlafe eine gute Nacht. Am folgenden Morgen wurden 500 ccm Harn mit viel Zylindern, Eiweiß und Blut sezerniert. Um 3 Uhr nachmittags desselben Tags stellten sich wiederum heftige Kopfschmerzen, Nausea und Erbrechen ein, die Patientin war außerstande, die rektalen Eingänge bei sich zu behalten oder irgend etwas per os zu sich zu nehmen. Um 10 Uhr hatten sich alle Symptome derartig gesteigert, daß 300 ccm der obigen Lösung intravenös appliziert wurden. Schon nach 15 Minuten äußerte die Patientin von selbst, daß ihre Kopfschmerzen und Nausea geschwunden wären. Sie fühlte sich wohl bis zum nächsten Morgen, wo die periodischen Uterusschmerzen wieder auftraten und auch Kopfschmerzen und Erbrechen sich wieder einstellten. Darauf wurde die Patientin in den Operationsraum überführt und der Gebärmutterhals langsam mit der Hand erweitert. Die Entbindung von einem lebenden Kind wurde in $1\frac{1}{2}$ Stunden vollzogen. Hierauf wurde sogleich eine weitere intravenöse Injektion von 645 ccm einer Lösung vorgenommen, die 7,5 g kristallisiertes Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 . 10H_2O$) sowie 14 g Natriumchlorid im Liter enthielt. In den folgenden 24 Stunden wurden 2200 ccm Harn sezerniert, und da die Nausea, das Erbrechen usw. gewichen waren, so ließ sich die Sekretion einer derartigen Harnmenge durch Wasser- und Alkaligaben per os leicht aufrecht erhalten. Eiweiß und Zylinder verschwanden aus dem Harn am vierten Tage und die Patientin genas darauf ohne Störung.

9. Fall: (Dr. C. C. Fihe, Cincinnati, Ohio.) Frau E. J. H., 26 Jahre alt, wies in ihrem Harn viel Eiweiß und Zylinder auf und bekam im 7. Monat dieser ihrer ersten Schwangerschaft ein allgemeines Oedem. Ihre Harnsekretion war sehr knapp, der Harn stark gefärbt und sie fühlte sich nicht ganz wohl. Ihre körperliche Tätigkeit wurde darum sehr eingeschränkt und sie selbst einer aktiven alkalischen Therapie unterzogen; Gemüse und süße Früchte wurden ihr verordnet, sie erhielt häufig Natriumphosphat und -zitrat und in regelmäßigen Zwischenräumen auch Natriumkarbonat und Natriumchlorid in Kapselform unter Nachtrinken von Wasser. Ihre Symptome besserten sich bedeutend, und sie wurde in diesem Zustande bei einer täglichen Harnmenge von 700 bis 1500 ccm bis zum Ablauf ihrer Schwangerschaftsperiode durchgebracht.

Am 1. Februar um Mitternacht begannen die Geburtswehen und um 8³⁰ Uhr morgens wurde sie von einem lebenden Kinde entbunden. Sie hatte am vorhergehenden Tage und auch während dieser Stunden keinen Urin mehr sezerniert. Eine allmählich zunehmende Trübung des Sehvermögens des rechten Auges, über welches die Patientin schon mehrere Tage geklagt hatte, hatte sich noch verschlimmert; auch klagte sie über Kopfschmerz. Um 11 Uhr mittags trat eine 10 Minuten anhaltende Konvulsion ein, welche sich um 2³⁰ Uhr für 20 Minuten wiederholte. Beide Male wurde Chloroform angewendet. Sie wurde dann katheterisiert, wobei sich 30 ccm eines dunkelbraunen mit Eiweiß beladenen Harnes ergaben. Eine Katheterisierung um 5 Uhr blieb erfolglos. Der Puls schwankte zwischen 148 und 92. Darauf wurden 150 ccm der folgenden Lösung intravenös injiziert:

Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 . 10H_2O$)	14 g
Natriumchlorid	10 g
Destilliertes Wasser zu	1000 ccm.

Während der Ausführung dieser intravenösen Injektion trat eine schwere Konvulsion ein, so daß dieselbe unterbrochen werden mußte. Es wurden dann 0,015 g Morphium unter die Haut gespritzt und weitere 250 ccm der obigen Salzlösung per rectum injiziert. Um 8¹⁵ Uhr abends wurden 1200 ccm Harn mittels Katheter aus der Blase abgelassen. Um 8⁴⁵ Uhr wurden dann noch 1200 ccm der obigen Lösung intravenös injiziert. Darauf ging um 10³⁰ Uhr eine nicht gemessene Harnmenge mit dem Stuhl ab. Um

11	Uhr	wurden	1022	ccm
12³⁰	„	„	96	„
2⁴⁰	„	„	16	„
6⁴⁰	„	„	512	„

ohne Katheterismus spontan sezerniert. Der Puls fiel während dieser Stunden stufenweise bis auf 76. Die Patientin erhielt nun Natriumphosphat, Natriumkarbonat und Natriumchlorid in kleinen Dosen und regelmäßigen Zwischenräumen per os, und nach den ersten Anzeichen eines willigeren Harnflusses mußte sie mit stündlichen Intervallen Wasser und Milch trinken. In den ersten 24 Stunden nach der intravenösen Anwendung der hypertonischen alkalischen Salzlösung wurden im ganzen 1841 ccm geharnt, ungerechnet zwei verlorene Harnflüsse. Die ohne Zwischenfälle verlaufende weitere Krankengeschichte ist unten tabelliert. Sie erhielt weiterhin innerhalb von je 24 Stunden jedesmal je 5 g Natriumchlorid und Natriumkarbonat mittels in Kapseln eingeteilten Dosen unter Nachtrinkenlassen von Wasser, sowohl tags wie nachts einzunehmen. Außerdem wurden

der Patientin noch 15 g Dinatriumphosphat ein- oder zweimal täglich und gegen ihre Anämie 0,5 ccm Eisenchloridtinktur dreimal täglich verordnet.

Datum	Temperatur Grad F	Puls	Harnmenge innerhalb 24 Stunden ccm	Eiweiß im Liter (Esbach) g	Bemerkungen
2.-3. Februar	98,0 - 98,6	78—80	4128	1	Milchdiät
3.—4. „	98,2— 98,6	68—78	5578	0,5	„
4.-5. „	98,2— 98,6	64—74	4127	0,5+	leicht. gemischt. Diät
5.-6. „	98,2— 99,2	72 - 86	5382	0,5	„
6.—7. „	99,0—100,2	74—86	4288	0,5—	„
7.—8. „	98,6 - 99,6	74 - 80	3904	0,25	„
8.-9. „	98,0— 98,6	68—75	5272	Spur	„
9.—10. „	98,6 – 99,0	68 - 72	4032	Spur	„
10.—11. „	99,8 – 98,0	70–72	2200+	Spur?	„
Weiterhin bis zum 10. März	normal	normal	1700—2700	kein Eiweiß	keine Diätbeschränkung mehr.

10. Fall: (Dr. W. A. Clark, Oakland, California.) Die Vorgeschichte von Frau H., 23 Jahre alt, soweit sie zu erlangen war, ließ erkennen, daß sie ausgesprochen ödematös gewesen war und an Kopfschmerzen und nur mäßiger Harnsekretion mehrere Wochen vorher gelitten hatte. Am 14. November 1911, 5 Uhr nachmittags, gebar sie ihr erstes, ein lebendes Kind. Um 9 Uhr bekam sie eine Konvulsion, die 15 Minuten anhielt und sich in der Nacht noch viermal wiederholte. Sie wurde bewußtlos; am nächsten Morgen um 7 Uhr wurde sie ins Krankenhaus gebracht. Sie erlitt noch eine schwere Konvulsion in der Ambulanz und noch weitere fünf bis abends 7^30^ Uhr. Die Patientin erbrach mehrmals, der Puls schwankte zwischen 140 und 160, Atmung 36; die Bewußtlosigkeit hielt an. Während dieser $27^1/_2$ Stunden war sie mehrmals zum Schwitzen gebracht worden; sie erhielt während dieser Zeit zweimal Klistiere von Glyzerin mit Magnesiumsulfat und 2 Liter 0,85 prozentiger Natriumchloridlösung subkutan. Mittels Katheter wurden während dieser Stunden 210 ccm blutigen, mit Eiweiß versetzten Harns gewonnen.

Darauf wurde die folgende Lösung intravenös injiziert:

Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 . 10 H_2O$) 20 g
Natriumchlorid . . . . 28 g
Destilliertes Wasser zu . . . . . 2000 ccm.

Ein Stunde später trat eine unfreiwillige Urinsekretion ein, von der nur 320 ccm aufgefangen werden konnten, um 10^{30} Uhr eine zweite und um 11^{30} Uhr eine dritte. Um 2^{15} Uhr nachts war die Patientin für einige Minuten bei Bewußtsein und um 8^{30} Uhr morgens erwachte sie völlig. Im Verlaufe des Tages erhielt sie 1000 ccm der obigen Lösung unter langsamem Eintröpfeln ins Rektum und mußte Wasser trinken. Die Gesamtmenge an Harn während dieser 24-Stundenperiode betrug 3968 ccm; mit Ausnahme der ersten Quanten, welche blutig waren, war der Harn ziemlich klar, stark sauer und mit Eiweiß und Zylindern aller Art beladen. Der Puls, welcher zur Zeit der intravenösen Injektion 140 betrug, stieg auf 150 am Ende derselben, um dann nach und nach auf 102 am nächsten Morgen zurückzugehen.

In der nächsten 24-Stundenperiode wurde die Injektion von hypertonischer alkalischer Natriumchloridlösung per rectum fortgesetzt, wobei alle 6 Stunden ungefähr 300 ccm injiziert und zurückbehalten wurden. Reichliches Trinken von alkalischem Wasser tags und nachts wurde angeordnet. Am 17. November 8 Uhr morgens war der Harn zum ersten Male neutral, klar und bernsteingelb. Die gesamte Harnsekretion für diese Periode von 24 Stunden betrug 3300 ccm mit immer noch bedeutendem Eiweißgehalt.

Die Krankengeschichte der nächsten fünf Tage wird in der folgenden Tabelle gegeben:

Datum	Temperatur Grad F	Puls	Atmung	Harnmenge pro 24 Stdn. ccm	Beschaffenheit des Harns	Bemerkungen
18. Nov.	99,4—97,8	104—84	24—20	3340	dunkelbernsteingelb und heller, neutral, kein Eiweiß	600 ccm hypertonische alkalische Salzlösung per rectum; stündlich ein Glas alkalisches Wasser per os, tags und nachts.
19. Nov.	99,8—97,8	108—92	20	5216	klar, neutral, kein Eiweiß	Das Oedem der Extremitäten hält noch an. Feste Nahrung gestattet; Alkali per os.
20. Nov.	99,8—97,4	108—88	20	3552	klar, neutral, kein Eiweiß	desgl.
21. Nov.	99,8—97,8	112—88	20	3840	wie oben	Oedem nur noch in den Weichen bemerkbar, von den übrigen Körperteilen dagegen geschwunden. Alkali nur per os. Leichte allgemeine Diät.
22. Nov.	98,4—98,0	100—80	20	3600	wie oben	Oedem völlig verschwunden.

Von hier ab bis zur Entlassung aus dem Krankenhaus am 5. Dezember verlief die Rekonvaleszenz ohne Zwischenfall. Die Diät wurde nicht beschränkt, jedoch wurde Alkali zum Trinkwasser zugesetzt, welches sie tags und nachts nehmen mußte; außerdem wurde sie angewiesen, ihre Speisen tüchtig zu salzen.

11. Fall: (Dr. Carl E. Curdts, Oakland, California.) Frau A. B. J., 23 Jahre alt, kam erst zu der Zeit ins Krankenhaus, als sie ihre Stunde nahen fühlte, am frühen Morgen des 14. Juli 1912. Sie hatte sich stets wohl gefühlt und bis zum 8. Monat dieser ihrer ersten Schwangerschaft nichts Abnormes be-

merkt. Zu der Zeit begannen ihre Füße und ihr Gesicht anzuschwellen, auch fanden sich in ihrem Harn etwas Eiweiß und Zylinder. In den 10 Tagen, bevor sie ins Hospital ging, hatte sie sich einer Milchdiät unterzogen und viel zu Bett gelegen. Trotzdem war es schrittweise schlechter mit ihr geworden; ihr Oedem war mehr hervorgetreten und auf den ganzen Körper übergegangen und ihre tägliche Harnmenge war auf weniger als ein halbes Liter zurückgegangen. In den letzten beiden Tagen hatte sie beständig an Kopfschmerzen gelitten. Ihr Sehvermögen war seit der vergangenen Woche derartig beeinträchtigt, daß sie bei der Aufnahme ins Krankenhaus Helligkeit und Dunkelheit nur mit ihrem linken Auge zu unterscheiden vermochte, während sie mit dem rechten nur große Gegenstände erkennen konnte. Am letzten Tage vorher und während des Morgens der Aufnahme klagte sie über „Zucken und Nervosität".

Am Mittag dieses ersten Tages im Krankenhaus harnte sie 90 ccm, nach ihrer Angabe die erste Sekretion seit der vorhergehenden Nacht. Dieser Urin war dunkelgelb, ziemlich sirupös und reagierte gegen Paranitrophenol sauer. Beim Kochen mit Essigsäure gerann derselbe zu einer festen Gallerte. Eine Esbach-Probe mit Zitronen-Pikrinsäure als Reagens ergab 14 g Eiweiß im Liter. Der Urin war angefüllt mit Zylindern, hauptsächlich hyalinen. Der Puls der Patientin betrug 102, ihre Temperatur war normal.

Während die Chirurgen sofortige Entbindung durch Vaginal-Kaiserschnitt zunächst vornehmen zu müssen glaubten, kamen wir aus später noch zu besprechenden Gründen zu der Ansicht, daß keine derartige Eile geboten war. Daher erhielt die Patientin unter langsamem Eintropfenlassen folgende Lösung rektal:

Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 . 10H_2O$)	10 g
Natriumchlorid	14 g
Destilliertes Wasser	1000 ccm.

Sie vertrug den Einlauf gut und absorbierte im Laufe des Frühnachmittags 720 ccm. Um 3^{30} Uhr nachmittags harnte sie 378 ccm, um 6^{45} Uhr 300 ccm, um 8^{55} Uhr 90 ccm und um Mitternacht 315 ccm. Ihr Puls ging allmählich zurück bis auf 82 um 5^{30} Uhr und blieb dann so. Zu dieser Zeit äußerte sie auch ungefragt, daß ihre Kopfschmerzen sich gebessert hatten und daß sie auch wieder klarer sehen könne. In der Nacht des 15. Juli erhielt sie weitere 420 ccm der obigen Lösung per rectum. Folgende Urinmengen wurden sezerniert:

2^{30}	Uhr morgens:	150 ccm
4	„ „	60 „
8^{30}	„ „	120 „
10^{20}	„ „	60 „
	mittags	63 „

Die Gesamtausbeute an Harn während dieser ersten 24 Stunden, während welcher die hypertonische alkalische Natriumchloridlösung appliziert wurde, betrug also 1536 ccm. Trotz der Beunruhigung durch die Vornahme der Injektion behauptete die Patientin am Morgen, daß ihre Kopfschmerzen fast verschwunden wären, daß sich ihr Sehvermögen sehr gebessert hätte und daß sie sich wohler als seit einer langen Reihe von Tagen fühle. Die Azidität ihres Harns war so bedeutend zurückgegangen, daß die zweite Probe nach Beginn der Injektion bereits neutral gegen Lackmus reagierte. Die Esbach-Probe zeigte einen Abfall von 7,5 bis auf 6,5 g Eiweiß im Liter Harn. Die späteren

Harnproben deuteten ganz deutlich darauf hin, daß im Körper jetzt eine stärkere Salzkonzentration bestand, indem nämlich das Eiweiß beim Kochen mit einem Tropfen Essigsäure nicht mehr gelatinös gerann, sondern in flockigen Massen gefällt wurde.

Am frühen Nachmittage des 15. Juli fühlte die Patientin Uterusschmerzen, die nach und nach schlimmer wurden; mit Rücksicht auf dieselben wurde mit den Rektalinjektionen ausgesetzt. Als Ersatzmittel dafür bekam sie 8 g Natriumzitrat in mehreren kleinen Gaben per os. Um 7^{30} Uhr abends wurden die Schmerzen sehr schlimm und traten sehr häufig auf, und um 11^{30} Uhr gebar sie ein lebendes, gesundes Kind männlichen Geschlechts. Als der Kopf in der Scheide sichtbar wurde, wurde ihr die Geburt durch Aether erleichtert und durch Anwendung der Zange beschleunigt. Nachdem die Wehen mehrere Stunden angehalten hatten, verstärkten sich auch die Kopfschmerzen der Patientin, im übrigen befand sie sich aber weiter wohl. Der Puls stieg von 82 bei der ersten Wehenattacke auf 102 zu der Zeit zwischen den Hauptwehen, als die Entbindung bereits begann. Bis zur Entbindung sezernierte sie 270 ccm Harn und um 10^{30} Uhr am nächsten Morgen wurden mittels Katheter 340 ccm erhalten. Beide Harnmengen waren dunkelgelb, stark sauer gegen Methylrot und ganz schwach alkalisch gegen Paranitrophenol, sie ergaben beim Kochen mit Essigsäure schwere geronnene Niederschläge und enthielten 15 g Eiweiß im Liter (Esbach). Das Gesichtsfeld jeder Probe aus einem zentrifugierten Muster erhielt Dutzende von hyalinen und feingranulären Zylindern. Zu dieser Zeit war das Kopfweh nicht sehr stark, das Sehvermögen war getrübter als vor Eintritt der Wehen; Temperatur normal, Puls 88.

Am Mittag dieses Tages (16. Juli) wurde die Patientin wieder mit Injektionen von hypertonischer alkalischer Natriumchloridlösung behandelt und sie absorbierte im Laufe des Nachmittags 570 ccm. Um 4^{15} Uhr wurde sie katheterisiert, wobei sich 690 ccm Urin ergaben; um 11 Uhr abends wurden weitere 780 ccm erhalten. Die erstere der beiden Proben war etwas heller, als die früheren, noch ausgesprochen sauer gegen Lackmus, sowie gegen Methylrot und enthielt 5 g Eiweiß im Liter. Zahlreiche granuläre und hyaline Zylinder, sowie rote und weiße Blutkörperchen waren in dem sedimentierten Harn zu finden. Das letztere Muster war alkalisch gegen Methylrot und neutral gegen Lackmus, die Esbachbestimmung ergab 2,25 g Eiweiß im Liter. Es ließen sich nur vereinzelte Zylinder in der zentrifugierten Probe auffinden. Die Patientin erhielt nun alle 4 Stunden 2 g Natriumzitrat per os und Milch und Kalkwasser alle 2 Stunden. Im Verlaufe der Nacht und bis zum Mittag des 17. Juli harnte sie 1770 ccm, so daß sich als Gesamtmenge für diese 24-Stundenperiode 3240 ccm Harn ergaben. Der Urin von der Nacht und vom Morgen war klar, neutral gegen Lackmus, alkalisch gegen Methylrot, zeigte nur wenige granuläre und hyaline Zylinder und enthielt nur noch 1,75 g Eiweiß im Liter. Die Patientin schlief ganz gut, gab an, daß ihre Kopfschmerzen fast verschwunden wären und daß sie die Einzelheiten ihrer Umgebung wieder erkennen könne. Gegen mittag hatte sie keine Kopfschmerzen mehr, sie vermochte auch die kleineren Buchstaben einer Zeitung zu lesen und wies einen ausgesprochenen Rückgang ihres Oedems auf.

Ihre Diät wurde nunmehr nicht mehr eingeschränkt, doch wurde sie angewiesen, alle Speisen ausgiebig zu salzen. Auch wurde ihr Vichywasser mit

Zusatz von mehreren Gramm Natriumzitrat vorgeschrieben. Die von ihr verzehrte Milch erhielt einen Zusatz von Kalkwasser.

Der weitere Verlauf ihrer Untersuchungsdaten ist in folgender Tabelle enthalten:

Periode von 24 Stunden (Mittag bis Mittag)	Gesamtharnmenge ccm	Eiweiß im Liter (Esbach) g	Bemerkungen
Juli 18.	3280	2,0	Uneingeschränkte Diät, Vichywasser, Milch mit Kalkwasser und 8 g Natriumzitrat in 24 Stunden. Einige Zylinder und weiße Blutkörperchen.
19.	2520	2,0	Desgl. — Kein allgemeines Oedem mehr zu bemerken; Augen leicht geschwollen; Appetit gut; fühlt sich wohl.
20.	2366 (verunreinigt durch Wochenfluß)	2,5 (nur aus einer Probe bestimmt)	Desgl. — Alle Oedem-Merkmale verschwunden. Nur noch vereinzelte Zylinder in den zentrifugierten Proben. Einige rote und weiße Blutkörperchen; Urin neutral; das Eiweiß fällt beim Kochen nur schwierig.
21.	3000	1,7	Keine Zylinder. Diät, Vichywasser usw. Kein Natriumzitrat mehr, statt dessen 0,7 g Kalziumchlorid alle 2 Stunden tags und nachts. Urin schwach alkalisch. Eiweiß leicht gefällt beim Kochen mit Essigsäure. Puls 78, Temperatur normal.
22.	2300	1,0	Wie oben.
23.	2250	Spur	Keine Zylinder.
24.	1980	Spur	Desgl. Kalziumgabe ausgesetzt.
25.	2400	—	Urinprobe negativ.
26.	2136	—	Desgl.
27.	—	—	—
28.	—	—	—
29.	2346	—	Urinprobe negativ. Entlassung aus dem Hospital.

Zur Zeit (Mai 1913) ist die Patientin vollständig gesund.

Wir treten von den verschleppten Nephritisfällen, welche die Folge einer andauernden Intoxikation irgendeiner Art sind, ganz allmählich zu den chronischen Nephritiden über. Sowie wir uns jedoch mit den letzteren beschäftigen, bemerken wir, daß

wir zu unterscheiden haben zwischen denjenigen, welche lediglich die Fortsetzung eines akuten Krankheitsprozesses darstellen (die chronischen parenchymatösen Nephritiden, die sekundären Schrumpfungs-Nieren), und anderseits denjenigen, die von Anfang an chronisch sind (die primären Schrumpfungs-Nieren, die chronischen interstitiellen Nephritisfälle, die mit Veränderungen im kardiovaskulären System verbunden sind). Ganz offenbar bedarf, wenn unsere Anschauungen Gültigkeit haben, die Nephritis, welche wegen einer hartnäckigen Intoxikation fortdauert, auch einer hartnäckigeren Behandlung mit Alkali, Salz und Wasser. Ich habe die Ueberzeugung gewonnen, daß ein derartiges Vorgehen gute, zu Zeiten sogar unerwartet gute Resultate gebracht hat, aber ich sehe von einer detaillierten Wiedergabe solcher Fälle ab, weil es ausgeschlossen erscheint (außer wenn man diese Dinge für sich selbst ausarbeitet), dem immerwährenden Argument angemessen entgegenzutreten, daß das, was in derartigen Fällen eintrat, sowieso eingetreten wäre.

Besonders schwierig erscheint es, einem solchen Argumentieren entgegenzutreten, sobald wir es zu tun haben mit chronischen interstitiellen Typen von Nephritis, die von kardiovaskulärer Erkrankung begleitet sind. Man kann von Beginn an voraussehen, daß dieser Typus der Nephritis die geringstmögliche Aussicht bietet, daß hier eine Alkali-Salz-Wasserbehandlung ausgesprochene Erfolge erzielt, am allerwenigsten in dem letzten Stadium. Ich habe das wiederholt nachdrücklich hervorgehoben und wenn es nicht aus dem Grunde geschehen müßte, weil einige meiner Kritiker gerade auf derartige Fälle ihre Argumente aufgebaut hätten, so würde es kaum nötig erscheinen, abermals auf einige schon selbstverständliche Tatsachen ausdrücklich hinzuweisen. Was und wieviel können wir also in solchen Fällen erreichen?

Die primäre Veränderung bei mit vaskulärer Erkrankung verbundener, chronischer interstitieller Nephritis bildet nicht die Nephritis, sondern die vaskuläre Erkrankung.

Jede Experimentalbeobachtung und alle physiologischen Gründe bestätigen das[1]. Als Folge der vaskulären Erkrankung wird ein

[1]) Die Diskussion dieses Gegenstandes findet sich in: Martin H. Fischer, Das Oedem, deutsch von K. Schorr und Wo. Ostwald (Dresden 1910), 200; ferner: Die Nephritis, deutsch von H. Handovsky und Wo. Ostwald (Dresden 1912), 45 und 78. Wir haben in unserem Laboratorium eine Anzahl von Kaninchen, welche bereits seit anderthalb Jahren mit einem Viertel oder



Stück der Niere nach dem andern zerstört. Diese Teile weisen bei ihrer Degeneration die morphologischen Merkmale von „parenchymatöser Nephritis" auf und im Zusammenhang mit diesen destruktiven Läsionen finden wir Spuren von Eiweiß und einige Zylinder im Harn. Dieser Prozeß kann jahrelang vor sich gehen, ohne vom Patienten bemerkt zu werden, weil der (wir vermögen leicht mit einem Viertel unserer gesamten Nierensubstanz auszukommen!) zwischen den von der Entzündung angegriffenen Teilen liegende gesunde Teil der Niere imstande ist, die notwendigen Exkretionsfunktionen zu übernehmen. Ein derartiger Patient lernt seinen tatsächlichen Zustand vielleicht eher bei der Untersuchung für eine Lebensversicherung kennen, als bei derjenigen durch einen von ihm freiwillig konsultierten Arzt. Und wenn wir ihm die Diagnose stellen, so sind es sein Blutdruck und die sichtbaren Veränderungen seines Herzens und seiner Blutgefäße, welche uns zu einer korrekten Würdigung der Wichtigkeit seiner Eiweiß- und Zylindersymptome veranlassen.

Wenn wir uns nur vor Augen halten, daß die Blutgefäßerkrankung die Primärursache ist, so gelangen wir auch zu einer richtigen Würdigung der Bedeutung der Veränderungen in ganz entfernten Organen, welche von den meisten gewöhnlich lediglich als Konsequenzen der chronischen interstitiellen Nephritis gedeutet und angesehen wurden. Eine „Retinitis albuminurica", ein Glaukom, andauernde Kopfschmerzen, selbst die „urämischen" Konvulsionen und Koma, welche bei diesen Fällen vorkommen, haben sämtlich die gleiche Ursache in der Retina, dem Auge oder dem Gehirn, die wir bei ihrem Auftreten in der Niere „chronische Nephritis" nennen. Die Hämorrhagie in die Retina und die Schwellung derselben, die Quellung des Auges mit Trübung des sonst klaren Sehvermögens, das Oedem des Gehirns, stellen in diesen Organen die Hämorrhagie, die Trübung und Schwellung kleiner oder größerer Bezirke der Niere, welche von

weniger von ihrer Gesamtnierensubstanz leben. Diese Individuen bilden unseren Stamm. Die weiblichen Tiere werfen periodisch und ziehen ihre Jungen in normaler Weise auf. Keines von diesen Tieren unterscheidet sich irgendwie von unserem anderen normalen Stamm. Ihr Harn ist dauernd frei von Eiweiß und Zylindern; sie weisen keinen erhöhten Blutdruck auf, ihre Herzen zeigen keine Anzeichen von Hypertrophie auf und haben normale Tätigkeit. Nierenwirksamkeitsprüfungen sowohl mittels Wasser wie mit verschiedenen Farbstoffen ergeben normales Resultat. Die klinische Bedeutung dieser Tatsachen müßte zwar selbstverständlich erscheinen, doch werde ich auf dieselben im Detail an anderer Stelle eingehen, um den Ausführungen einiger meiner Kritiker entgegenzutreten.

chronischer interstitieller ergriffen sind, dar; das beiden Gemeinsame ist die Erkrankung der Blutgefäße. Und da eben diese Erkrankung der Blutgefäße durch Injektion von Alkali, Salz und Wasser natürlich weder merklich beeinflußt wird noch beeinflußt werden kann, so kann diese therapeutische Maßnahme natürlich von wenig oder gar keinem Nutzen bei dieser Art von Erkrankung sein. Die einzigen Fälle, wo sie nützen kann, sind diejenigen, bei denen die Blutgefäßerkrankung nicht gänzlich für die beobachteten Veränderungen verantwortlich ist, sondern wo zugleich noch andere gleichzeitige Faktoren zur Hervorbringung unseres klinischen Bildes wirksam gewesen sind oder es noch sind.

Eine Illustration dieser Verhältnisse war der oben schon besprochene zweite Fall. Hier trat zu dem Bilde einer chronischen interstitiellen, von kardiovaskulärer Erkrankung begleiteten Nephritis noch eine Intoxikation durch ein Anästhetikum. Die Verschlimmerung stellt sich dar durch die Einwirkungen des letzteren auf die Niere, so daß diese Effekte noch zu denjenigen hinzukommen, welche durch die nicht zu beseitigende Blutgefäßerkrankung in diesem Organ hervorgerufen werden. Erkältung, starke Muskelanstrengung, eine Infektion oder ein alkoholischer Exzeß könnten genau so gut die Ursache gebildet haben, wie sie hier durch den Aether gegeben war. Und das Alkali, das Salz und Wasser würden die Folgeerscheinungen derartiger Faktoren gleich gut gebessert haben. Die Veränderungen der Blutgefäße jedoch, welche die Blutzufuhr zu einem Organ oder einem Teile derselben andauernd beeinträchtigen, besonders in dem Falle, wenn wir es mit End-Arterien zu tun haben, lassen sich durch derartige Maßnahmen natürlich nicht beseitigen.

Vielleicht lassen sich diese unsere Anschauungen noch besser illustrieren, wenn wir den Verlauf eines glaukomatösen Anfalls betrachten (Abschn. V, siehe S. 400). Wie wir bereits wiederholt ausgeführt haben, bedeutet ein „Glaukom“ für das Auge genau das gleiche, was wir für die Niere mit „Nephritis“ bezeichnen.

Wenn man die von mir skizzierte einfache Begründung vor Augen hält, so wird man zu einem besseren Verständnis darüber gelangen, was man bei chronischen Nephritisfällen von der Anwendung von Alkali, Salz und Wasser erwarten darf und was nicht. Nebenher sind wir auch in der Lage zu erkennen, was in einem Herzerkrankungs-

fall gegen das begleitende Oedem getan werden kann. Das Endbild einer chronischen interstitiellen Nephritis ist all zu oft nicht das einer reinen Nephritis, sondern dieses plus dem eines versagenden Herzens. Nur zu oft erhält das letzte Ueberbleibsel einer Niere, das vielleicht jahrelang dazu gedient hat, den Patienten am Leben zu erhalten, durch das Nachlassen des Herzmuskels (wodurch sich ein allgemeiner Mangel an Sauerstoff, eine Säureproduktion und -anhäufung in allen Geweben des Körpers und somit ein Oedem einstellt) den letzten Insult. Sobald aber die Herztätigkeit aus irgendeinem Grunde unter die zur Aufrechterhaltung einer richtigen Zirkulation gerade noch erforderliche niedrigste Stufe herabgeht, und das Herz in sich selbst keine Erholungsmöglichkeiten mehr besitzt, so vermag auch Alkali und Salz dieselben natürlich nicht zu verschaffen [1]).

Die unten folgenden Fälle 13 und 14 sollen die Applikation einer Alkali- und Salztherapie bei klinischen Zuständen veranschaulichen, die im allgemeinen als Folgezustände einer auftretenden „Nephritis" angesehen werden. Gemäß unserer Anschauungsweise scheinen sie eher die absolute Uebereinstimmung darzutun, die besteht zwischen dem Zustand, dessen Bestehen in der Niere Nephritis genannt wird, bei seinem Auftreten in anderen Organen aber unter derartigen speziellen pathologischen oder klinischen Namen figuriert, wie „trübe Schwellung", „Koma", „Stupor" usw. Da uns Alkali und Salz dort gute Dienste geleistet haben, werden wir nicht erstaunt sein, daß sie es dann auch in diesen Fällen tun.

---

[1]) Das ist das Bild der von Joseph L. Miller herausgegriffenen Fälle (Amer. Journ. Med. Sci. **144**, 8 [1912]; Journ. Amer. Med. Assoc. **58**, 1972 [1912]), mittels dessen er den Wert einer Salz-Alkali-Therapie nachzuprüfen unternimmt. Abgesehen von der Tatsache, daß seine „Fisher"-Lösung seine eigene Zusammensetzung darstellt, so waren die von ihm erzielten Resultate auch vollständig vorauszusagen. Gemäß seiner eigenen Angabe waren die Mehrzahl seiner Fälle Nephritiden mit dauernd dekompensierten Herzen. Natürlich vermochten Alkali und Salz keine Diurese hervorzubringen in Fällen, wo der Mechanismus der Wassersekretion bereits nahezu zerstört war. Nur Herztonika, wie etwa Kaffein und seine Derivate, also derartige Mittel, welche diesen Herzen einen letzten Ansporn gaben (und dadurch eine Zeitlang eine bessere Sauerstoffversorgung der Niere und der Körpergewebe überhaupt gewährleisteten), riefen noch eine temporäre „Diurese" hervor. Man braucht kein Anhänger der kolloiden Theorie der biologischen Wasserabsorption zu sein, um das alles vorauszusehen, da wir bereits seit 1860 wissen, daß eine unzureichende Zirkulation selbst einer normalen Niere nicht ermöglicht, Harn zu sezernieren.

13. Fall: (Dr. Charles G. Pieck und Dr. E. M. Baehr, Cincinnati, Ohio). Der Patient E. E., 6 Jahre alt, hatte am 19. Mai 1912 Scharlach. Der Anfall war charakterisiert durch einen intensiven Ausschlag bei verhältnismäßig unbedeutendem Fieber und keinen auffälligen Halskomplikationen. Er war nach kaum einer Woche wieder auf und munter. Zwölf Tage später schickte seine Mutter zum Arzt, weil der Knabe anfing, über Schmerzen und Unbehagen im Halse zu klagen. Bei der Untersuchung fand sich eine Vergrößerung der Halsdrüsen, jedoch nichts Auffälliges im Munde oder im Schlunde. Der Zustand des Kindes verschlimmerte sich in der nächsten Woche, es zeigte keine Neigung zur Nahrungsaufnahme und war schläfrig und fieberisch. Die Mutter behauptete, daß das Kind während dieser Periode keine normale Harnmenge mehr gelassen hätte.

Dieser Zustand dauerte zwei Wochen an, während welcher Zeit das Kind immer stumpfer und teilnahmsloser wurde, bis es schließlich in einen ununterbrochenen lethargischen Zustand versank; es schlief die meiste Zeit und mußte zur Nahrungsaufnahme geweckt werden. Erst als die Mutter die Wahrnehmung machte, daß die Füße angeschwollen waren, ließ sie den Arzt zum zweiten Male rufen. Bei seiner Ankunft fand er das Kind in tiefem Stupor mit ausgesprochener Schwellung von Gesicht und Füßen. Leichte Krampfsymptome waren zu bemerken.

Am Morgen des 25. Juni, also fast einen Monat nach Einsetzen des krankhaften Zustandes, erhielt das Kind eine intravenöse Injektion von 2 Litern der folgenden Lösung:

Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 . 10H_2O$) . . 20 g
Natriumchlorid . . . . 28 g
Mit destilliertem Wasser zu 2000 ccm gelöst.

Eine Anästhesie war nicht erforderlich, da das Kind komatös war. Die Venen waren nicht kollabiert und die Injektion verlief schneller als gewöhnlich und nahm nur 15 Minuten in Anspruch. Der geistige Zustand des kleinen Patienten klärte sich rasch, so daß er 3 Stunden nach der Injektion imstande war, seine Umgebung wiederzuerkennen und auf Aufforderung Wasser zu trinken. Im Verlauf der folgenden 24 Stunden nach der Injektion erhielt er 2 Liter reines Wasser zu trinken. Seine Besserung schritt stetig fort. Nach drei Tagen war das Oedem völlig geschwunden und der Harn floß ganz normal.

Die vor Anwendung der alkalischen hypertonischen Salzlösung erhaltenen Harnproben reagierten stark sauer und enthielten viel Eiweiß und Zylinder. Der am Morgen vor der Injektion erhaltene Urin wies sowohl Zylinder wie Blutkörperchen auf. Eine wenige Stunden nach der Behandlung gewonnene Probe reagierte alkalisch, enthielt aber noch Eiweiß, die Zylinder waren anscheinend jedoch geschwunden. Die Mutter konstatierte, daß das Kind am Morgen nach der Injektion selbst aufgestanden war und selbst das Nachtgeschirr gesucht hatte, um zu harnen.

Der Patient wurde weitere 4 Wochen lang zu Bett gehalten mit Alkali und Salz per os. Die Genesung erfolgte rasch und ohne Unterbrechung. Der Harn blieb alkalisch gegen Methylrot während dieser ganzen Periode. Eiweiß trat beharrlich in jeder untersuchten Probe auf, aber Zylinder wurden nicht mehr gefunden. Die Menge an Eiweiß betrug jedesmal weniger als 1 Gramm, nach

der Esbach'schen Methode bestimmt. Zur Zeit dieses Berichtes (22. Oktober) befindet sich der Knabe im allgemeinen vollständig wohl, weist aber immer noch eine geringe Eiweißmenge in seinem Harn auf.

14. Fall: (Dr. G. M. Allen und Dr. E. M. Baehr, Cincinnati, Ohio.) W. S., vierjähriger Knabe, war vorher niemals krank gewesen. Am 10. Dezember 1911 bemerkte seine Mutter, daß er kränklich, müde und teilnahmslos war. Er klagte über ein Unbehagen im Nacken, unterhalb des linken Ohrs, wo eine Vergrößerung der Halsmandeln zu fühlen waren; zu gleicher Zeit hatte er etwas Fieber. Die Untersuchung von Kehle und Ohren ergab nichts Außergewöhnliches. Dieser körperliche Zustand blieb bis zum 27. Dezember bestehen, wo die Körpertemperatur auf 103° F anstieg und reichlich Eiweiß und Zylinder im Harn auftraten. Im folgenden geben wir eine kurze Synopsis der Entwicklung und des Verlaufs dieses Falles. —

Vom 27. XII. 1911 bis zum 3. I. 1912:

Die Temperatur bewegte sich auf einer unregelmäßigen Kurve und schwankte von 99° bis zu 104° F. Die mittlere Harnmenge innerhalb 24 Stunden betrug 416 ccm. Eiweiß und Zylinder dauerten an. Während dieser Periode erhielt der Patient eine tägliche Injektion per rectum von im Mittel 500 ccm der folgenden Lösung:

Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 . 10H_2O$) . 10 g
Natriumchlorid . . . . 14 g
Mit destilliertem Wasser zu 1000 ccm gelöst.

Bis 10. I. 1912:

Das Fieber hielt an, war aber niedriger als während der vorhergehenden Woche und schwankte zwischen 99° und 102° F. Harnsekretion im Mittel 640 ccm täglich. Eiweiß im Harn blieb bestehen, jedoch in geringerer Menge.

Am 10. Januar trat leichtes vorübergehendes Delirium ein; auch wurde ein dünner wässeriger Ausfluß aus dem linken Ohr wahrgenommen. Die Applikation der alkalischen, hypertonischen Salzlösung wurde wie vorher fortgesetzt.

Bis 13. I. 1912:

Die Temperatur blieb normal am 12., 13. und 14. Januar, der Harn war frei von Eiweiß. Der Patient sezernierte täglich etwa 400 ccm. In dieser Zeit trat ein leichtes Gesichtsödem auf, besonders ausgesprochen unter den Augen. Der geistige Zustand war ganz gut; am Morgen des 16. Januar las die Mutter ihm aus seinen Büchern vor, wobei er die Abbildungen erklärte. In der folgenden Nacht trat jedoch ohne vorherige warnende Symptome eine allgemeine Konvulsion ein, die zwei Stunden lang anhielt; dabei war die linke Körperhälfte anscheinend am schlimmsten betroffen.

Dr. Holmes öffnete in derselben Nacht unter Chloroform-Narkose den linken prozessus mastoideus; es fand sich jedoch kein Eiter. Eine zweite Konvulsion, leichter als die erste, trat später in der Nacht ein.

Am Morgen des 17. Januar betrug die Körpertemperatur 103° F. Das Kind lag im Stupor, aus dem es nur mit Schwierigkeit zu erwecken war. Es bestand ununterbrochenes spasmodisches Zucken des linken Arms und der Hand, auch sah man, daß es beim Umdrehen im Bett diese Teile nicht bewegen konnte. Das rechte Bein war zwar nicht mit ergriffen, konnte aber doch nicht so frei bewegt werden wie das linke. Der Harn floß unfreiwillig; Eiweiß war in bedeutender Menge darin enthalten.

Auf Ansuchen von Dr. Allen und Dr. Holt wurde jetzt eine intravenöse Injektion von Dr. Baehr verabfolgt, und zwar 1 Liter von der folgenden Lösung in die oberflächlichen Venen des Ellbogens:

Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 . 10 H_2O$) . 10 g
Natriumchlorid . . . . 14 g
Mit destilliertem Wasser zu 1000 ccm gelöst.

In Anbetracht des kollabierten Zustandes der Venen, wie auch des leichten Oedems der Gewebe, konnte man die ersteren nur durch Dissektion auffinden; eine Anästhesierung war nicht erforderlich.

Während der darauffolgenden Nacht erhielt der Patient 1600 ccm Wasser zu trinken. Im Verlaufe der nächsten 24 Stunden wurden 1680 ccm Harn gelassen. Mit Ausnahme der ersten Proben, fand sich Eiweiß nur noch in Spuren. Eine am Morgen nach der Injektion gemachte Blutuntersuchung ergab eine Leukozytosis von 12000.

Bis 21. I. 1912:

Das Kind war im Laufe der nächsten 24 Stunden etwas heiterer, Pulsgeschwindigkeit und Ton blieben ganz befriedigend und auch der geistige Zustand klärte sich etwas. Es ließ sich jetzt mit Sicherheit entscheiden, daß eine vollständige linksseitige Lähmung bestand, von der Arm und Hand stärker betroffen waren als das Bein.

Es bestand kein Fieber mehr und der meist unfreiwillig gelassene Harn floß in genügender Menge und war stets eiweißfrei. Am 19. und 20. d. Mts. begann das Kind reizbar und aufgeregt zu werden, das Gesichtsödem verstärkte sich und es bestand der Verdacht, daß das Sehvermögen geschwächt war. Am 21. war sein Allgemeinzustand schlecht, der Puls, welcher doch während der bisherigen Krankheit stets ausgezeichnet geblieben war, wurde nun matt und schnell, und nach und nach versank das Kind in Stupor, der praktisch schon ein Koma zu nennen war. Die Pupillen reagierten, wenn überhaupt, nur schwach auf Lichtreiz und Dr. Holmes glaubte, eine Kongestion der Netzhautgefäße feststellen zu können, obgleich weder eine Extravasation oder ein Oedem aufzufinden war.

Es wurde beschlossen, eine zweite intravenöse Injektion der alkalischen Lösung vorzunehmen, und zwar wurde diesmal direkt in die Jugularis externa injiziert, da die Venen in den Extremitäten so kollabiert waren, daß sie nicht gefunden werden konnten. Es wurden 2 Liter der Lösung verabfolgt. Als Anästhetikum wurde Chloroform benutzt, hauptsächlich um das Kind während der Injektion ruhig zu halten. Das Koma schien tief genug zu sein, um noch eine schwierigere Manipulation zu gestatten. Die ganze Prozedur dauerte nur 30 Minuten.

Bis 30. I. 1912:

Im Verlaufe der ersten 24 Stunden nach der Injektion wurden unfreiwillig kopiöse Harnmengen sezerniert. Der Patient erhielt reichliche Wassermengen zu trinken; als einziges Nahrungsmittel diente Milch. Während dieser Periode fanden sich jemals weder Eiweiß noch Zylinder im Harn. Am dritten Tage nach der Injektion hatte sich der geistige Zustand so weit gehoben, daß eine Untersuchung vorgenommen werden konnte. Der Knabe war jetzt imstande, seine Eltern und die ihn umgebenden Aerzte zu erkennen.

Die Genesung verlief sehr langsam, aber ohne Zwischenfall. Eiweiß kehrte nicht wieder, außer bei einer Gelegenheit, wo sich eine kleine zirkumskripte Entzündung an der Stelle des ersten Einstichs in das Ellbogengewebe vorfand. Sobald eine geeignete Drainage hergestellt worden war, verschwand das Eiweiß wieder aus dem Harn.

Das Kind hatte während dieser Wochen sehr viel an Körpergewicht und Widerstandskraft eingebüßt und während der ganzen Rekonvaleszenzperiode war man bemüht, eine Besserung in dieser Richtung zu erzielen. Die paretische Schwäche des linken Arms und der Hand hielt noch an, doch zeigte sich von Woche zu Woche eine Besserung.

Den folgenden Sommer verbrachte das Kind auf dem Lande an den Great Lakes, wo es sich rasch erholte. Sein Vater berichtet, daß es herumlaufen und sogar ein Boot rudern könnte. Als einziger Rest von der Erkrankung blieb nur ein Prickeln und eine Steifheit in zwei Fingern der linken Hand zurück.

Von einer ziemlich beträchtlichen Liste von akuten Nephritiden mit alarmierenden Symptomen habe ich bis jetzt drei Fälle mit letalem Ausgang zu verzeichnen. Der erste von ihnen betraf eine eklamptische Frau, die sich in einem Krampfanfall am frühen Morgen kurz vor der Geburt direkt aus dem Bett stürzte. Sie wurde spät in der Nacht ins Krankenhaus eingeliefert, nachdem die Konvulsionen und auch Koma schon während des ganzen Tages bestanden hatten. Seit der vorhergehenden Nacht hatte sie nicht uriniert und die Katheterisierung blieb erfolglos. Sie erhielt um Mitternacht eine intravenöse Injektion von 1600 ccm einer alkalischen hypertonischen Salzlösung. Ihre Konvulsionen hörten auf und ihre geistige Verfassung klärte sich etwas auf, so daß sie um 4 Uhr morgens mit ihrer Pflegerin sprechen konnte. Zwischen Mitternacht und 6 Uhr früh sezernierte sie 412 ccm von mit Eiweiß und Zylindern beladenen Harns. Sie bekam keine Wehen. Um 6 Uhr morgens etwa wurde unter Aethernarkose der Vaginal-Kaiserschnitt ausgeführt. Es trat außerordentliche Hämorrhagie ein und sie starb um 9 Uhr vormittags.

Ueber einen zweiten letalen Fall wird in dem folgenden 15. Fall berichtet:

15. Fall: (Dr. Elizabeth Campbell, Cincinnati, Ohio.) Frl. E. T., 40jährige Schullehrerin, konsultierte ihren Arzt einen Monat bevor sie ins Krankenhaus ging wegen beständiger Müdigkeit. Sie war ziemlich mager, wies aber sonst keinerlei physischen Befund abnormer Natur auf. Urinuntersuchung völlig negativ. Es wurden ihr ein Eisentonikum, Ruhe und Erhöhung der täglichen Nahrungsmenge verordnet; daraufhin besserte sich ihr allgemeiner Gesundheitszustand. Am 24. Februar 1912 suchte sie das Krankenhaus auf und klagte über wunden Hals, den sie schon seit zwei Tagen bemerkt hätte. Beide Mandeln fanden sich vergrößert und entzündet und die Lymphdrüsen an beiden Halsseiten waren geschwollen und weich. Sie litt zudem an Schmerzen an ver-

schiedenen Körperstellen und klagte über Schwindel. Ihr Puls war 112 und die Temperatur schwankte zwischen 99,2° am Morgen und 101,6° F am Spätnachmittag. Ihr Harn während der ersten Tageshälfte nach ihrer Aufnahme ins Krankenhaus betrug 300 ccm, war dunkelgelb und sauer, jedoch frei von Eiweiß und Zylindern. Ein Oedem bestand nicht. Sie wurde bei vollständiger Ruhe zu Bett behalten und auf vegetabilische und Milchdiät gesetzt.

Am 28. Februar war der Hals praktisch frei, die Geschwulst der Nackendrüsen war zurückgegangen und ihre allgemeinen Symptome hatten sich gebessert. Während dieser Zeit hatte sie mehrere Dosen von 0,3 g Natriumbikarbonat mit 0,25 g Aspirin bekommen. Ihre Körpertemperatur bewegte sich nun zwischen 99° morgens und 100,6° F abends; der Puls schwankte zwischen 96 und 112. Am 26. Februar war eine Spur Eiweiß in ihrem stark sauren Harn bemerkt worden, sowie einige Leukozyten. In den nächsten beiden Tagen erhöhte sich der Eiweißgehalt und granuläre, hyaline Zylinder und Epithelzellen traten auf. Die pro 24 Stunden sezernierte Harnmenge betrug ungefähr 300 ccm. Zu gleicher Zeit trat auch Diazetessigsäure und Azeton in abnormer Menge im Urin auf; Zucker dagegen wurde, wie schon vorher, nicht gefunden. Während dieser Tage bekam die Patientin bisweilen Schwindelanfälle und entwickelte ein allgemeines Oedem.

Vom 28. Februar bis zum 7. März ging die Temperatur der Patientin stetig zurück, so daß sie an diesem Tage normal war; ihr Puls blieb hoch, zwischen 104 und 120. Vom 28. Februar an erhielt sie täglich eine Injektion unter langsamem Einlauf ins Rektum von folgender Lösung:

Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 . 10H_2O$) . . 10 g
Natriumchlorid . . . . 14 g
Mit destilliertem Wasser zu 1000 ccm gelöst.

Die Urinmenge pro je 24 Stunden betrug nach Beginn dieser Behandlung wie folgt: 330 ccm, 480 ccm, 540 ccm, 725 ccm, 1080 ccm, 1140 ccm, 1050 ccm, 1035 ccm. Der Harn blieb während der ganzen Periode dieser Einläufe sauer, Azeton und Diazetessigsäure waren auch weiterhin in abnormen Mengen anzutreffen. Die Eiweißmenge, die in den ersten drei Tagen dieser Periode beträchtlich gewesen war, ging so weit zurück, daß in den letzten Tagen nur noch eine Spur nachzuweisen war. An Medikamenten erhielt die Patientin während dieser Zeit Digitalin mittels hypodermatischer Injektion und vor der Nacht gelegentliche Dosen von Strontiumbromid.

Am 7. März, an welchem Tage ich die Patientin zum ersten Male sah, war ihr allgemeiner Zustand so gut, daß ich dem Behandlungsschema nur zustimmte. Die rektalen Injektionen von alkalischer hypertonischer Salzlösung wurden wie vorher fortgesetzt. Am Tage vorher war die Patientin schläfrig und schwindlig gewesen und hatte über Kopfschmerzen geklagt; bei meinem Besuche ging es ihr aber besser. In der darauffolgenden Nacht schlief sie gut. Am nächsten Tage fühlte sie sich infolge einer Gasansammlung in den Därmen unwohl; Temperatur war normal, Puls 108. Am späten Abend und in der Nacht erbrach sie, schlief dann aber später ziemlich gut. Während dieser beiden 24-Stunden-Perioden ließ sie 1140 bzw. 1275 ccm sauren Harn, der nur Spuren von Eiweiß, sehr wenige granuläre Zylinder, einige rote und weiße Blutkörperchen und reichlich Diazetessigsäure und Azeton enthielt.

Der Morgen des 9. März verlief ohne Besonderheiten, doch am Nachmittag dieses Tages begann die Patientin über Nausea zu klagen. Um 6 Uhr abends erbrach sie. Schwindel und Erbrechen hielten an und wurden in der Nacht heftiger. Um 7 Uhr morgens klagte sie über Mattigkeit. Während dieser 24 Stunden wurden 1350 ccm Harn sezerniert.

Um 7^{30} Uhr morgens (10. März) war die Patientin außerstande, etwas dargereichte Milch zu schlucken, und um 8 Uhr bemerkte die Pflegerin, daß die Patientin „einen abwesenden Ausdruck in ihren Augen hatte und auf Fragen nicht antwortete". Kurz darauf wurde das Atmen beschwerlich. Um 9^{15} Uhr bemerkte die Wärterin, daß die jetzt bewußtlose Patientin beständig nach der rechten Seite schaute und um 9^{30} Uhr trat eine Konvulsion ein. Die Krampfanfälle waren sehr schwer und langdauernd, Chloroform wurde zu ihrer Linderung angewendet. Krepitierendes Rasseln (indux und redux) war in der ganzen Brusthöhle zu hören. Zweimal 10 Tropfen tinctura von veratrum viride wurden in die Lendenmuskulatur injiziert.

Um 12 Uhr wurde in der Erwartung, daß hierdurch kaum etwas gebessert werden würde, eine intravenöse Injektion von 1500 ccm der oben erwähnten alkalischen hypertonischen Salzlösung verabfolgt. Um 1^{15} Uhr wurden mittels Katheter 300 ccm Harn aus der Blase abgelassen, um 2^{15} Uhr weitere 235 ccm und um 4^{30} Uhr schließlich noch 75 ccm. Die erste dieser Proben, die den gesamten seit Mitternacht in der Blase angesammelten Harn umfaßte, war stark mit Eiweiß und Zylindern beladen. Die zweite Probe enthielt relativ wenig Eiweiß, die dritte wieder eine bedeutende Menge. Alle drei Proben reduzierten nach Entfernung des Albumins stark Fehling'sche Lösung. Die Bewußtlosigkeit dauerte den ganzen Tag über an und die Flüssigkeitsansammlung in den Lungen erhöhte sich noch. Die Patientin war nicht imstande, dieselbe auszuhusten, und eine Tracheotomie auszuführen und künstliche Atmung zu versuchen, war versagt. Es wurde noch leichtes Muskelzucken bemerkt, doch traten keine Konvulsionen mehr auf; Sauerstoffinhalation half nur wenig. Um 6 Uhr abends starb die Patientin bei starker Zyanose.

Die unmittelbar nach dem Tode erfolgte Autopsie zeigte ein ausgeprägtes Oedem der oberflächlichen Gewebe. Die Peritonealhöhle war trocken. Die Nieren waren etwas geschwollen, aber von gesunder Farbe; die Kapseln schälten sich leicht ab. Die Leber war glatt und leicht geschwollen, die Schnittfläche trocken. Die Milz war geschwollen, so daß die Kapsel straff gespannt war, andere Veränderungen wies sie nicht auf. Die Pleuralhöhlen enthielten wenige Unzen freier Flüssigkeit. Die durch und durch krepitierenden Lungen waren schwer, von ihrer Schnittfläche tropfte Flüssigkeit. Die Spitzen wiesen in der Pleura einige flache, dicke Narben auf. Die Perikardialhöhle war leer, das Perikard glatt. Die Herzmuskel war schlaff und leicht grau. Das Endokard war normal. Die Erlaubnis zur Eröffnung des Kopfes wurde nicht gewährt.

Im Rückblick auf diesen Fall fühle ich mich verantwortlich für den Verlust dieser Frau. Trotz der täglichen rektalen Injektionen von Alkali ist es ganz klar, daß sie nicht genug davon erhielt, wie aus dem Fortbestehen von saurer Reaktion im Harn und seinem Gehalt an Diazetessigsäure und Azeton klar hervorgeht.

Weiterhin ging ich fehl an dem Tage meines ersten Besuchs, weil ich ihre gute Harnsekretion nicht vollständig beiseite ließ und meine gesamte Aufmerksamkeit auf die ausgesprochenen, am vorhergehenden Tage ganz evidenten Gehirnsymptome richtete. Wie ich bereits vorher erwähnt habe, braucht der Zustand eines Organs, veranschaulicht durch dessen Funktion, nicht notwendigerweise bei diesen Fällen ein Index für den Zustand eines anderen zu sein. Die gute Nierentätigkeit brauchte keinen Maßstab für das Gehirnödem zu liefern. Das Alkali und Salz hätte energischer angewandt werden sollen am Tage meines ersten Besuches sowohl wie später.

Der dritte Fall, zu dem Dr. Baehr mich rief, und der letal endete, betraf einen Knaben, der seit drei Wochen an einer Nasen- und Halsinfektion litt, die das klinische Bild einer Diphtherie darbot, sich bei bakteriologischer Untersuchung jedoch als Streptokokkeninfektion darstellte. Als wir den Patienten zum ersten Male sahen, war er seit vier Tagen anurisch, hatte niedriges Fieber, war bleich, schläfrig und besaß einen raschen Fadenpuls. Der Knabe befand sich im Zustande eines „toxämischen Choks“. Es gelang eine Armvene zu finden, in die wir unter Schwierigkeiten 1 Liter von der alkalischen hypertonischen Salzlösung injizieren konnten. Diese Maßnahme wiederholten wir zwei Tage später, da sich der allgemeine Zustand des Knaben noch nicht wesentlich gebessert hatte. Hierbei bereitete es uns die größte Schwierigkeit, die bindfadengleich kontrahierte Jugularis überhaupt aufzufinden. Die Anurie wurde durch die Injektion nicht gelindert. Wir erhielten nur an dem auf die Injektion folgenden Tage, 30 ccm von klarem, mit Eiweiß und Zylindern beladenem Harn. Der Knabe starb unter den Symptomen einer allmählich aussetzenden Zirkulation.

Eine Aufzählung weiterer Fälle würde zu dem bereits Berichteten wenig hinzufügen. Es war von vornherein nicht unsere Absicht, und wir haben auch heute kein Interesse daran, bewährte therapeutische Maßnahmen zu ändern. Nur glauben wir, daß, wenn einige unserer kolloidchemischen Interpretationen sich als korrekt erweisen sollten, einige von jenen Maßnahmen sich ändern müssen, und zwar in der Richtung, die wir angedeutet haben. Die besonders bei den akuten Fällen gewonnenen klinischen Resultate, welche durch die Beobachtungen einer beträchtlichen Anzahl objektiv urteilender Fachgenossen belegt sind, scheinen zwar unsere Ansicht zu bestätigen, doch wissen wir recht wohl, wie schlüpfrig der Boden klinischer Beobachtung ist!

Ich erwähne diese Selbstverständlichkeiten nur, weil einige meiner Kritiker dieselben bei mir nicht vorauszusetzen scheinen.

V. Die Behandlung des Glaukoms und anderer Oedemformen.

Das Problem einer Bekämpfung des Augapfel-Oedems, welch letzteres wir als Glaukom bezeichnen, ist ganz das gleiche, wie das der Nephritis. Die geschwollenen Gewebe des Auges entsprechen den geschwollenen Nierengeweben; die Trübung der normalerweise klaren Kornea bildet das Analogon zu dem Grauwerden der Nierenzellen; der Bluterguß in die Gewebe des Auges entweder durch Diapedese oder Ruptur von Blutgefäßen entspricht der Blutung aus der Niere; der hohe Eiweißgehalt der wässerigen Gewebsflüssigkeit ist dem im Harn auftretenden Eiweiß ganz analog usw.

Die „Ursachen" des Glaukoms sind die gleichen, wie die „Ursachen" der Nephritis und sobald die letzteren beseitigt werden können, so ist auch das Glaukom „heilbar", während das Gegenteil der Fall ist, wenn jene nicht entfernbar sind. Diejenigen Glaukomfälle, denen man im Verlauf von verschiedenen Intoxikationen örtlicher oder allgemeiner Natur begegnet, gehören zu der ersten (heilbaren) Gruppe, diejenigen jedoch, welche als Begleiterscheinungen vaskulärer Erkrankung auftreten, bilden die andere Gruppe. Mancherlei Formen der Behandlung (Iridektomie, Sklerotomie, subkonjunktive Salzinjektionen usw.) werden oft ausgezeichnete und dauernde Hilfe in den ersteren Fällen bringen, genau wie Kapselschälung (capsule stripping), alkalische hypertonische Kochsalzlösungen usw. bei den akuten parenchymatösen (allgemeinen toxischen) Nephritiden gewirkt haben. Was durch diese Behandlungsformen bei Glaukomen der anderen Gruppe zu erreichen ist, wird uns klar, wenn wir uns die vorher bei den chronischen interstitiellen Nephritisfällen angestellten Erwägungen ins Gedächtnis zurückrufen.

Meine Anschauungen lassen sich durch die folgende Krankengeschichte eines Glaukompatienten treffend illustrieren.

(Dr. Hayward G. Thomas, Oakland, California.) Herr F. C., 72 Jahre alt, geht täglich in sein Bureau. Seit 15 Jahren hat er etwas Eiweiß und Zylinder im Harn. Sobald er außergewöhnliche Mengen von Kohlehydraten zu sich nimmt, hat er auch etwas Zucker. Seine gesamten oberflächlichen Arterien sind leicht fühlbar und hervorstehend und sein Herz zeigt Hypertrophie, besonders nach links. Der zweite Herzton ist akzentuiert. Sein Blutdruck beträgt konstant 190 mm und steigt bis zu 210 mm Quecksilbersäule. Er hat niemals ein allgemeines Oedem gehabt. Am 16. Juli bekam er nach einem geistig und körperlich ermüdenden Tage Schmerzen im

linken Auge und der gleichseitigen Schläfe; er bemerkte, daß sein Auge „blutunterlaufen" war und daß er die Umrisse von Gegenständen nicht klar erkennen konnte. Dieser Zustand hielt über Nacht an, wobei der Schmerz so heftig war, daß er nicht einschlafen konnte. Am nächsten Morgen (17. Juli) hatte sich sein Zustand noch nicht gebessert, vielmehr war sein Sehvermögen noch mehr beeinträchtigt. Er ertrug diesen Zustand noch während dieses Tages und der darauffolgenden Nacht und Tages; zu dieser Zeit war er nach seiner Aussage vollständig blind auf dem ergriffenen Auge.

In der Mitte des Nachmittags vom 19. Juli ließ er Dr. Thomas rufen, welcher bei Untersuchung das Auge hart fand (Tension + 3), die Pupille zu Größe 5 (Morton-Skala) erweitert, die Bindehaut stark geschwollen, die Cornea leicht getrübt — also einen typischen Anfall des sogenannten „akuten entzündlichen Glaukoms". Es wurde sofort Eserin eingeträufelt und der Patient ins Krankenhaus überführt. Die Einträuflungen blieben völlig ohne Wirkung.

Um 9 Uhr abends erhielt der Patient eine langsame Injektion der folgenden Lösung ins Rektum:

Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 . H_2O$) . 4,1 g
Natriumchlorid . . . . 14 g
Mit destilliertem Wasser zu 1000 ccm gelöst.

Er behielt die Injektion gut bei sich und hatte bis um Mitternacht den ganzen Liter absorbiert. Die Spannung im linken Auge war bereits eine Stunde nach Beginn der Injektion merklich zurückgegangen und war um Mitternacht normal. In der Zeit hatten sich auch die subjektiven Symptome sehr gebessert und der Patient schlief dann ein. Um 4 Uhr morgens erhielt er weitere 500 ccm der obigen Lösung, welche er bei sich behielt. Bei Tagesanbruch vermochte der Patient große Gegenstände wieder zu erkennen und im Laufe dieses Tages wurde sein Sehvermögen langsam schärfer. Er verblieb noch zwei weitere Tage unter ärztlicher Beobachtung im Krankenhause. Es traten keine neuen Symptome mehr auf und er kam mit völlig wieder hergestelltem Sehvermögen zur Entlassung.

So prompt auch die Beseitigung der Spannung und der damit verknüpften verschiedenen Symptome in einem derartigen Falle ist, so ist natürlich der Patient nicht durch unsere therapeutische Maßnahme „kuriert", wie ich bereits so oft nachdrücklich hervorgehoben habe. Bezüglich des eben detaillierten Falles bin ich der Ansicht, daß die vaskuläre Erkrankung zunächst die ursächliche Veranlassung einer verminderten Sauerstoffversorgung des betreffenden Auges bildete. Jahrelang hatte diese Veränderung keine bemerkbaren Symptome veranlaßt, soweit wenigstens das Auge in Frage kam; eines Tages wurde jedoch infolge ungewohnter Muskelermüdung und geistiger Erschöpfung, zu der wahrscheinlich noch eine „Azidosis" infolge seiner Zucker-Intoleranz hinzukam, die aus diesen Quellen herrührende Säureanhäufung in Verbindung mit der ohnehin schlechten Blutver-

sorgung des linken Auges die Wasserbindefähigkeit der Augenkolloide so sehr gesteigert, daß letztere bis zu einem Grade quollen, daß sie zu ausgesprochenen Symptomen führten, mit anderen Worten, zu einem ausgesprochenen Oedem des Auges, einem glaukomatösen Anfall. Die Reduktion desselben vermochte jedoch keineswegs die Blutgefäßerkrankung des Patienten gleichfalls zu beseitigen, und so konnte man ihm mit Sicherheit voraussagen, daß ihm bei der nächsten Periode angestrengter Arbeit oder beim nächsten Diätfehler abermals Symptome am Auge bevorständen. Tatsächlich berichtet Dr. Thomas denn auch, daß der Patient, nachdem er zwei Monate lang von Erscheinungen verschont geblieben war, da er der eingeschränkten Tätigkeit müde geworden war und auch das Gebot der alkalischen Diät durchbrochen hatte, zwei weitere Anfälle, wenn auch leichterer Natur, gehabt hatte. Der erste derselben war diesmal durch die gleiche Eserinlösung, welche sich damals bei seinem heftigeren Anfall als unwirksam erwiesen hatte, beseitigt worden. Im zweiten Falle dieser leichten Anfälle hatte das Eserin wiederum versagt, trotzdem es eine Kontraktion der Pupille hervorrief. Man nahm darauf die Zuflucht zu einer aktiven Behandlung mit Alkali und Tafelsalz mit Wasser per os, wodurch die Tension des Auges auf normal reduziert werden konnte.

Die Grundlagen sowohl einer lokalen Behandlung des Glaukoms (subkonjunktive Injektionen von Natriumzitrat) wie auch die einer allgemeinen Therapie, wie sie hier diskutiert worden ist, sind natürlich die gleichen; und daher wird die Tatsache nicht befremden, daß sie beide ein Nachlassen der Spannung zur Folge haben. Ich befürworte hier die Anwendung von rektalen Injektionen, während verschiedene Beobachter [1]) gleichmäßig günstige Resultate von der Anwendung subkonjunktiver Injektionen von Natriumzitrat berichtet haben, haben andere das bestritten, ja sogar einige haben die Ansicht vertreten, daß die Verwendung solcher Lösungen den intraokulären Druck vergrößert hätten [2]). Ich möchte diesen raten, bei weiteren Fällen die Rektalinjektion zu versuchen. Wenn ich auch selbst niemals schlechte Resultate nach subkonjunktivaler Einspritzung von Natriumzitrat zu beobachten Gelegenheit hatte, so möchte ich doch Kollegen mit größeren klinischen Erfahrungen auf diesem Spezialgebiet nicht widersprechen; bevor diese jedoch ihre Erfahrungen ver-

---

[1]) So z. B. van der Hoeve, Klin. Monatsbl. für Augenheilk, n. Folge, **13**, 602 (1912).

[2]) Vgl. Gilbert, von Graefe's Arch. f. Ophth. **32**, 438 1912).

werten zur Bekämpfung der allgemeinen Theorie des Glaukoms, dürfte es vorteilhaft sein, die Gründe der Mißerfolge zu untersuchen.

Wenn wir eine Lösung von Natriumzitrat subkonjunktiv injizieren, so beabsichtigen wir, daß das Natriumzitrat in das Auge diffundieren soll und dadurch das Wasserbindevermögen der Augenkolloide herabzusetzen (die Kolloide zur Schrumpfung zu veranlassen). Wir benutzen das Wasser nur notgedrungen als Salzträger. Ist das Glaukom jedoch von sehr heftiger Natur, so bedeutet das, daß das Wasserbindevermögen der Augenkolloide außerordentlich bedeutend ist. Es kann daher nun geschehen, daß, wenn wir eine wässerige Lösung subkonjunktiv injizieren, das Wasser schneller absorbiert wird, als das Salz, in welchem Falle die Schwellung natürlich noch weiter vergrößert wird. Ein weiterer Grund für Bevorzugung der rektalen Anwendung von Alkali und Salz besteht in der Tatsache, daß das Glaukom allzuoft nur die lokale Aeußerung eines bestehenden allgemeinen Zustandes ist; und die von einem geschwächten Herzen, von Ueberarbeitung, Unterernährung und anderen Ursachen herrührende allgemeine Anhäufung von Säure wird natürlich durch die Einträpfelung einiger Tropfen irgendeines Salzes unter die Bindehaut natürlich nicht neutralisiert.

Diesen Betrachtungen lassen sich noch Einwände gegen die von meinen Kritikern angewandte Technik angliedern. Ich schließe mich der Kritik vollständig an, welche mir vorwirft, daß es im Interesse der Genauigkeit vorteilhaft gewesen wäre, wenn ich bei meinen Ausführungen über die Behandlung des Glaukoms in klinischen Fällen einige tonometrische Daten gegeben hätte. Daß ich es nicht tat und auch jetzt nicht tue, hängt von verschiedenen Tatsachen ab. Erstens muß die Druckerniedrigung in einem Auge, wenn sie als Grundlage einer anzunehmenden Glaukomtherapie dienen soll, von so ausgesprochenem Charakter sein, daß sie vom Arzt leicht und praktisch beim Anfühlen wahrgenommen und beurteilt werden kann. Ich würde von einer Therapie des Glaukoms, welche den Druck so wenig erniedrigt, daß die Veränderung nur durch Tonometer nachweisbar wäre, herzlich wenig halten. Zweitens können tonometrische Messungen nicht vorgenommen werden, ohne Einführung von Kokain oder seinen Derivaten ins Auge, und Manipulationen am Augapfel, die natürlich nicht ohne Einwirkung bleiben. Derartige Einträufelungen und Manipulationen rufen aber an sich ein erhöhtes Oedem und demzufolge auch einen erhöhten Druck im Auge hervor.

Ich möchte weiter an dieser Stelle auf die Unterstützung hinweisen, welche eine Therapie mit Alkali, Salz und Wasser bei einer ganzen Serie von klinischen Zuständen bietet, in denen ein generelles oder lokales Oedem für die beobachteten klinischen Zeichen und Symptome verantwortlich zu machen ist. Eine derartige Anwendung von alkalischer hypertonischer Salzlösung wirkt vorteilhaft bei Gehirnödem als Folgeerscheinung von Verletzungen, Arsen- („606"-)Injektionen usw.; ebenso beim Delirium, Zuckungen und Krämpfen, wie sie bei akuten, infektiösen Erkrankungen vorkommen; bei Skorbut, bei infantilem Marasmus, Bronchialasthma; bisweilen bringt sie Erleichterung bei der Atembeklemmung infolge Arteriosklerose und Herzerkrankungen. C. C. Fihe hat mit der Verwendung von Alkali, Salz und Wasser gute Resultate bei Heufieber und schleimiger Kolitis erhalten, ebenso bei letzterer auch W. S. Kuder.

Sobald man es mit leicht zugänglichen Oedemen zu tun hat, so kann man die ausgezeichnete Wirkung von Alkali und Salz auch bei lokaler Applikation direkt beobachten.

J. L. Lohse[1]) hat eine alkalische hypertonische Salzlösung (die Lösung enthielt 1 Proz. Natriumzitrat und 2 Proz. Natriumchlorid) als nassen Umschlag bei allerlei oberflächlichen Verletzungen, Verbrennungen und Infektionen angewendet. Eine gesättigte Lösung von Magnesiumsulfat bringt eine ähnliche Dehydratation der Gewebe hervor. Durch feuchtes Bandagieren mit jeder dieser Lösungen läßt sich das Oedem einer stark geschwollenen Vulva, am Penis oder Skrotum, wie es bei Herz- oder Nierenerkrankung oder auch im Gefolge größerer Infektionen auftritt, leicht reduzieren. In ähnlicher Weise kann man einem an Herzleiden hoffnungslos Erkrankten Erleichterung verschaffen durch Umschläge mit diesen Lösungen, um seine ödematösen Extremitäten. Zugleich liefern uns diese Versuche eine demonstratio ad oculos von genau dem gleichen auf die inneren Organe gerichteten Bestreben, wo wir doch durch Gaben von Alkali und Salz per os, per rectum oder intravenös den Alkali- und Salzgehalt der Körpergewebe zu erhöhen versuchen.

Die große Zahl von klinischen Zuständen, so vielen verschiedenen Organen entstammend, wo eine Alkali-Salz-Therapie sich als vorteilhaft erweist, mag beim ersten Anblick etwas sonderbar erscheinen. Das Erstaunen wird jedoch schwinden, wenn man sich daran erinnert, daß die beobachteten Veränderungen jederzeit die

[1]) Cincinnati, Lancet Clinic, 15. Juni 1912.

Antwort auf eine „Schädigung" sind. Ob diese Schädigung nun durch chemische, thermische, mechanische oder andere Einflüsse hervorgerufen worden ist, die Tatsache bleibt bestehen, daß praktisch jede Störung von einer abnormen Säureproduktion und -akkumulation in den ergriffenen Teilen begleitet ist, wie aus dem Auftreten elektrischer Veränderungen in den Geweben, die wir den „Verletzungsstrom" nennen, klar hervorgeht. Verletzungen des Protoplasmas rufen allgemein eine Reaktion hervor, die in der Pathologie als „Entzündung" (inflammatio) bezeichnet wird. Uns wundert es nicht, daß eins deren klassischer Symptome eine „Schwellung" des ergriffenen Teils, mit anderen Worten, ein Oedem ist.

VI. Kritische Bemerkungen.

Man hat mich oft gefragt, wie ich, wenn meine Anschauungen über den Wert der Erhöhung der Salzaufnahme bei Oedem richtig seien, die guten von F. Widal und seinen Schülern berichteten Ergebnisse erklärte, die ihren Patienten bei Oedem die Salzaufnahme beschränken. So paradox meine Antwort auf den ersten Blick klingen mag, so glaube ich doch, daß bei dieser Behandlungsmethode auch hier eine Salzkonzentration durch indirekte Mittel erzielt wird. Sobald das Salz aus der Patientendiät ausgeschaltet wird, so ermäßigt sich sein Verlangen nach Wasser ganz bedeutend. Wenn ein Patient von Anfang an auf Carell'sche Diät gesetzt wird, so beschränkt man dadurch von vornherein nicht nur die Salzaufnahme, sondern zugleich die Wasseraufnahme. Es ist nach meiner Meinung in beiden Fällen diese Wasserentziehung, welche die Oedemreduktion zur Folge hat.

Wir übersehen gewöhnlich die Tatsache, daß selbst unter normalen Umständen mehr als die Hälfte der Wasserexkretion durch die Lungen und die Haut besorgt wird. Gegenüber dem normalen Wasserverlust durch den Harn von sagen wir 1500 ccm, gibt der Mann 500 ccm Wasser durch die Atmung und 1000 bis 2000 ccm als Ausdünstung ab. Wenn der Patient sich in einem warmen Zimmer befindet und wenn er außerdem noch, wie es bei unseren Nephritikern so oft der Fall ist, warm zugedeckt ist, so sind diese Zahlen noch höher zu veranschlagen. Darum erleidet selbst ein völlig anurisches Individuum einen substantiellen Gewichtsverlust, sobald aus irgendeinem Grunde seine Wasseraufnahme beschränkt wird. Dagegen gibt kein kolloider Körper (sei es nun eine trocknende Gelatineplatte oder ein dürstender

menschlicher Körper) sein Salz so schnell an die Atmosphäre ab, wie sein Wasser. Aus diesem Grunde werden die Salze in den Zellen und Geweben des Körpers allmählich konzentrierter.

Dei Effekt dieser Umstände auf das Körpergewicht im allgemeinen läßt sich leicht verstehen. Was für ein guter Einfluß resultiert auf eine nephritische Niere, ein geschwollenes Gehirn, oder pathologische ähnliche Zustände läßt sich leicht ermessen, wenn wir den circulus vitiosus betrachten, der sich herausbildet bei einem dieser Organe oder sogar in einer Extremität, wie Bein oder Arm, in pathologischen Zuständen die mit Oedem verknüpft sind. Ich habe wiederholt hervorgehoben, daß ein ödematöses Organ, welches beim Schwellen nicht freien Spielraum hat, das Bestreben zeigt, sich selbst progressiv zu verschlimmern. Sobald ein Organ schwillt, bewirken eine einengende Kapsel, Knochendämme, ein schmales Foramen, daß die quellenden Gewebe die zu den betreffenden Organen führenden Blutgefäße komprimieren; infolgedessen tritt Sauerstoffmangel ein, der an und für sich allein schon ein Oedem hervorrufen kann, und der nun die bereits bestehenden, für das Oedem verantwortlichen Faktoren um einen vermehrt. Aus den bereits festgestellten Gründen muß daher Trinkeinschränkung oder Salzeinschränkung, die nach meiner Meinung denselben Effekt zustande bringen, zu einer Austrocknung der Körpergewebe führen. Wenn nun eine Niere in ihrem Quellungsprozeß, etwa infolge irgendeiner Intoxikation so weit fortgeschritten ist, daß sie ihre eigenen Blutgefäße komprimiert, so läßt sich leicht einsehen, daß sich ein normalerer Zustand bereits herbeiführen läßt, sobald wir den Wassergehalt der Körpergeweben und -flüssigkeiten reduzieren und so also auch den Wassergehalt der geschwollenen Niere. Der direkte Erfolg muß dann in einer besseren Durchblutung der Niere bestehen, und wenn der anfängliche Insult nicht zu stark oder zu langdauernd gewesen ist, so kann die Wiederherstellung einer besseren Zirkulation sehr wohl mit einer Besserung des Zustandes der Niere überhaupt gleichbedeutend sein — gerade so, als wenn Alkali und Salz diesem Organ einverleibt worden wären.

Warum sollen wir also nicht bei dem Wasserbeschränkungs- und Salzbeschränkungs-Verfahren als Therapie bleiben? Darauf möchte ich antworten, daß die Salzbeschränkung einen unnötigen Umweg, und zwar einen bei den meisten Patienten herzlich unbeliebten Umweg bedeutet, um eine Wasserbeschränkung zu erreichen, die auf direktem Wege viel leichter zu erzielen wäre. Und zweitens tun wir bei einem derartigen Verfahren nichts, um der Intoxikation zu be-

gegnen. Eine Intoxikation ist unter allen Umständen von der Konzentration des schädlichen Agens abhängig. Wenn wir für die Intoxikation nicht ein Gegengift kennen, so vermögen wir die Wirkungen einer solchen nur durch Verdünnung abzustumpfen; und da wir uns gegen die schlechten Nebenwirkungen des Wassers zu schützen vermögen, indem wir zusammen mit diesem Wasser geeignet ausgesuchte Salze in richtiger Konzentration geben, so kann ich für mein Teil keine Vorteile darin finden, abzuwarten, ob die Natur die Intoxikation aus eigener Kraft überwindet. Ebenso brauchen wir nicht auf die Natur zu warten um ein Organ zu entwässern, wozu wir sowohl in der Lage als auch rascher imstande sind. Wenn wir unserem Patienten den Wasserverbrauch beschneiden, so nehmen wir ihm zu gleicher Zeit den Vorteil, „freies" Wasser aufnehmen zu können, mit dem er die giftigen Stoffe aus seinem Organismus herauswaschen kann.

Ich möchte gern einen letzten Punkt in dieser gesamten Frage über die Alkali-, Salz- und Wassertherapie nochmals unterstreichen. Wir wollen nicht vergessen, daß keine Lösung weder als solche absorbiert oder sezerniert wird, sondern daß in jedem Falle Wasser und gelöste Substanz ihren eigenen Weg unabhängig voneinander gehen, bisweilen in der gleichen Richtung, manchmal aber auch in der entgegengesetzten, und meistens mit verschiedener Geschwindigkeit. Nun liegt ein Hauptzweck bei der Verabreichung hypertonischer Lösungen, wie ich sie empfehle, darin auf eine Erhöhung der Salzkonzentration im Körper hinzuarbeiten. Die Körperzellen und -säfte besitzen stets in Oedemfällen ein erhöhtes Wasserbindungsvermögen, daher wird Wasser von einem ödematösen Individuum leichter aufgenommen, als von einem normalen. Das ödematöse Individuum wird daher das Wasser aus irgendeiner ihm dargebotenen Salzlösung leichter absorbieren, als das normale. Eine Lösung, die für ein normales Individuum „hypertonisch" ist, kann für ein solches, dessen Kolloide eine gesteigerte Hydratationskapazität besitzen, „isotonisch" sein. Daher braucht es uns nicht zu überraschen, wenn wir feststellen, daß gewisse Nephritiker bei Darreichung einer starken hypertonischen Salzlösung zu Zeiten erst eine Zunahme ihres Oedems aufweisen. Das bedeutet dann nur, daß ihre Gewebskolloide vorher noch nicht mit Wasser gesättigt waren. Keineswegs aber beweist es, daß das injizierte Salz für dies Oedem verantwortlich zu machen war, sondern nur, daß die Konzentration des Salzes, welches uns in den Körper gelangen zu lassen glückte, noch nicht

hoch genug lag, nur das bestehende, starke Wasserbindungsvermögen der Kolloide derjenigen Gewebe herabzudrücken, welche die erhöhte Schwellung aufwiesen. Um dieser Situation gerecht zu werden, müssen wir eben noch mehr Salz geben. Und hierbei, wie bei allen anderen Malen, sobald wir beabsichtigen, die absolute Salzkonzentration im Körper zu erhöhen, müssen wir zusammen mit dem Salz so wenig Wasser wie möglich geben.

Diese Arbeit darf nicht geschlossen werden, ohne die Bitte, daß, falls ihr Inhalt irgend jemanden zur Ausprobierung der hier befürworteten therapeutischen Maßnahmen anregen sollte, daß er sich dann auch zum Studium der Ueberlegungen angeregt fühlen möchte, auf denen jene beruhen [1]). Das wird manchen Mißverständnissen bei

---

[1]) Martin H. Fischer, The Physiology of Alimentation (New York 1907), 182—187 und 267—269.

— On the Swelling of Fibrin (with Gertrude Moore), Amer. Journ. of Physiol. 20, 330 (1907).

— Weitere Versuche über die Quellung des Fibrins, Pflüger's Arch. 125, 99 (1908).

— Ueber die Analogie zwischen der Wasserabsorption durch Fibrin und durch Muskel, Pflüger's Arch. 124, 69 (1908).

— The Nature and the Cause of Edema, Journ. of the Amer. Med. Assoc. 51, 830 (1908).

— Ueber Augenquellung und das Wesen des Glaukoms (vorläufige Mitteilung), Pflügers's Arch. 125, 396 (1908).

— Ueber Augenquellung und das Wesen des Glaukoms (zweite Mitteilung), Pflüger's Arch. 127, 1 (1909).

— Ueber Hornhauttrübungen, Pflüger's Arch. 127, 46 (1909).

— Bemerkungen zu einer kolloidchemischen Theorie des Lackfarbenwerdens der roten Blutkörperchen, Koll.-Zeitschr. 5, 146 (1909).

— Ueber die antagonistische Wirkung der Neutralsalze auf die Quellung des Fibrins in Säuren und Alkalien (mit Gertrude Moore), Koll.-Zeitschr. 5, 197 (1909).

— Ueber Stauungsödem der Niere und der Leber (mit Gertrude Moore), Koll.-Zeitschr. 5, 286 (1909).

— Das Oedem als kolloidchemisches Problem (nebst Bemerkungen über die allgemeine Natur der Wasserbindung in Organismen), Kolloidchem. Beih. 1, 93 (1910).

— Das Oedem. Eine experimentelle und theoretische Untersuchung der Physiologie und Pathologie der Wasserbindung im Organismus. Deutsch von K. Schorr und Wo. Ostwald (Dresden 1910).

— On the Treatment of Glaucoma with Subconjunctival Injections of Sodium Citrate (with Hayward G. Thomas), Annals of Ophthalmology, January 1910.

— Ueber das Wesen der trüben Schwellung, Koll.-Zeitschr. 8, 159 (1911).

der Kritik vorbeugen und die Anwendung der vorgeschlagenen klinischen Maßnahmen auf ungeeignete oder unrichtig ausgewählte klinische Fälle vermeiden helfen. Unsere ursprünglichen Studien waren angelegt in der Absicht, unter den Gesichtspunkten der Kolloidchemie eine Reihe von physiologischen und pathologischen Phänomenen zu analysieren, die mit dem Problem der Wasserabsorption durch die Zellen und Flüssigkeiten des Körpers verknüpft sind, jedoch ohne die direkte Absicht, irgendeine der Deduktionen dabei klinisch zu verwerten. Wir glauben, daß es uns gelungen ist, nachzuweisen, daß das Wasser in den Körperzellen und -säften als Hydratationswasser in Verbindung mit den in ihnen anzutreffenden Kolloiden, besonders dem Protein, vorhanden ist. Wir haben diese Beobachtung ausgebaut zu einer Definition des Oedems als eines Zustandes, in dem das normale Wasserbindungsvermögen der Körperkolloide erhöht ist.

Als Ursachen des Oedems haben wir angegeben jede Substanz oder jegliche Bedingung, welche imstande ist, unter den im Körper bestehenden Verhältnissen eine Zunahme der Hydratationskapazität

---

Martin H. Fischer, Weiteres zur kolloidchemischen Analyse der Nephritis, Koll.-Zeitschr. 8, 201 (1911).

— Beiträge zur kolloidchemischen Analyse der Absorptions- und Sekretionsvorgänge. (Die Absorption aus der Bauchhöhle.) Kolloidchem. Beih. 2, 304 (1911).

— Some Practical Points in the Treatment of Nephritis, Ohio State Medical Journal, August 1911.

— On the Nature, Cause and Relief of Glaucoma. Trans. Amer. Acad. Ophth. Oto-laryn. 1911, 193.

— Die Nephritis. Eine experimentelle und kritische Studie ihrer Natur und Ursachen sowie die Prinzipien ihrer Behandlung. Deutsch von H. Handovsky und Wo. Ostwald (Dresden 1912).

— Ueber die Kontraktilität von Katgut und die Theorie der Muskelkontraktion (mit William H. Strietmann), Koll.-Zeitschr. 10, 65 (1912).

— Ueber die Aufnahme von Wasser durch das Nervengewebe (mit Marian O. Hooker), Koll.-Zeitschr. 10, 283 (1912).

— Zur Theorie und Praxis der Transfusion (mit James J. Hogan), Kolloidchem. Beih. 3, 385 (1912).

— A Response to Some Criticisms of the Colloid-Chemical Theory of Water Absorption by Protoplasm, Biochem. Bulletin 1, 444 (1912).

— A Further Response to some Criticisms of the Colloid-Chemical Theory of Water Absorption by Protoplasm, Journ. of the Amer. Med. Assoc. 59, 1429 (1912).

— Physical Chemistry in Pharmacology and Therapeutics. Sektion in F. Forchheimer's System on Treatment. 1, 1 (New York 1913).

— A Third Response to Criticisms etc., Journ. of the Amer. Med. Assoc. 60, 348 (1913).

eines hydrophilen Kolloids zu bewirken. Wir haben erwähnt, daß eine abnorme Produktion oder Ansammlung von Säure eine dieser Bedingungen bildet, aber trotz ihrer dominierenden Rolle dabei, haben wir nirgends behauptet, daß sie die einzige Bedingung sei[1]). Da wir entdeckten, daß alle Salze einschließlich der Neutralsalze die Hydratationskapazität gewisser, in Gegenwart von Säure quellender Proteine herabdrücken, war es zu erwarten, daß wir darauf hinweisen würden, daß von dieser Tatsache Anwendung gemacht werden könnte und sollte bei der Bekämpfung der gesteigerten Hydratation, die wir mit dem Namen „Oedem" bezeichnen. Und da solch ein Oedem, je nachdem es gewisse Zellen, besondere Organe oder den ganzen Körper ergreift, unter mancherlei Bezeichnungen geht, so ist es nur natürlich und logisch, daß wir die gleichen Behandlungsgrundsätze auf alle derartigen Fälle ausgedehnt haben.

Auf diese im Laboratorium und aus Tierexperimenten, mit denen wir allein genau reproduzierbare Resultate erhalten können, gewonnenen Ueberlegungen sind meine Ansichten gegründet, die ich versucht habe in einige Grundsätze zu formulieren, welche uns leiten sollen bei der Behandlung all solcher klinischen Zustände, bei welchen ein Oedem die Haupterscheinung ist, unabhängig davon, ob es den ganzen Körper betrifft oder nur einzelne Organe, wie etwa die Haut, Schleimhäute, Niere, Gehirn, Leber, Augapfel oder die optischen Nerven.

Ich glaube nicht, daß diese Vorschläge mit Erfolg angegriffen werden können. Fortschritte können eher erreicht werden durch Beiträge zu der chemischen und physikalischen Analyse des Mechanismus, durch den in der einzelnen Zelle, im Gewebe, im Organ oder im ganzen Körper diejenigen Bedingungen zustande kommen, welche das Wasserbindevermögen der in ihnen enthaltenen Kolloide verändern. Auf diesem Gebiet wären an erster Stelle hinsichtlich des Metabolismus zu nennen die Arbeiten von W. M. Fletcher und F. G. Hopkins[2]),

[1]) Zu anderen Substanzen, die zur Erhöhung der Hydratationskapazität gewisser Proteinkolloide befähigt sind, und von denen auch ein klinischer Einfluß zu erwarten ist, gehört auch der Harnstoff. Die durch die Gegenwart von Harnstoff gesteigerte Hydratation läßt sich indessen durch die Hinzufügung von Salzen usw. nicht reduzieren. Ueber die Einzelheiten dieser Versuche und ihre biologische Bedeutung werde ich berichten, sobald eine gegenwärtige Unterbrechung meiner Arbeiten erledigt ist.

[2]) W. M. Fletcher und F. G. Hopkins, Journ. Phys. **35**, 247 (1907).

Ernst Weinland[1]), E. J. Lesser[2]), R. T. Woodyatt[3]), Samuel Amberg und J. H. Mason Knox[4]). Hinsichtlich der mehr physikalischen Richtung des Problems bei diesen Studien nenne ich z. B. Raphael Ed. Liesegang[5]), der nachgewiesen hat, wie lipoide Beimengungen die Diffusion von Säure in die und aus den Gehirnzellen verhütet (wodurch erklärbar wird, warum die gewöhnlichen Säure-Intoxikationen das Gehirn nicht so rasch wie andere Organe affizieren; daß dann aber, wenn das einmal eingetreten ist, diese Intoxikationen nicht so leicht gebessert werden können, wie bei anderen Organen); hier führe ich auch die Studien Wolfgang Ostwald's[6]) an, welcher, als er auf die bei den Kolloiden wahrnehmbare „Synärese" aufmerksam machte, zugleich erklärte, wie die beim Oedem beobachtbaren stark hydratisierten Gewebskolloide Flüssigkeit verlieren müssen und auf diese Weise zu den in der Pleuralhöhle, der Peritonaelhöhle und anderen serösen Körperhöhlen unter pathologischen mit Oedem verbundenen Bedingungen beobachteten Ansammlungen führen.

Die in dieser Arbeit ausgeführten Anschauungen und die von mir zur Illustration verwendeten Krankengeschichten, sind in mannigfacher Weise gedeutet worden. Theodor C. Janeway sagt in einer nicht signierten Besprechung meines Buches über Nephritis: „sie lesen sich wie die Kuren des Geheimmittel-Verkäufers[7])". Nach der Ansicht anderer würden die Patienten auch von selbst genesen sein; andere wieder halten die gesamte Prozedur für wertlos oder halten sie für ausgesprochen schädlich; wieder eine andere Gruppe nimmt alle meine Aeußerungen als durchweg zutreffend an. In diesem Dilemma vermag ich dem objektiv urteilenden Mediziner nur anzuraten, meine Anschauungen zurückzuweisen und bei der Behandlung seiner Patienten zunächst andere bewährte Methoden zu versuchen. Sollte er jedoch

---

1) Ernst Weinland, zahlreiche Arbeiten in Zeitschr. f. Biol. **41** u. ff.

2) E. J. Lesser, Ergebnisse d. Phys. **8**, 742 (1909).

3) R. T. Woodyatt, Journ. Amer. Med. Assoc. **55**, 2109 (1910).

4) Samuel Amberg und J. H. Mason Knox, Journ. Amer. Med. Assoc **59**, 1598 (1912).

5) Raphael Ed. Liesegang, Ergebnisse d. Neurol. u. Psych. **2**, 157 (1912).

6) Wolfgang Ostwald, nach einer persönlichen Mitteilung.

7) Arch. of Intern. Med. 637 (Mai 1912).

irgendwie zu der Befürchtung gelangen, daß es mit einem Patienten zu Ende geht, so möge er seine Zuflucht zu meiner alkalischen Salzlösung nehmen. Stirbt der Patient dennoch, so hat sich lediglich seine Erwartung bestätigt. Bleibt er dagegen am Leben, so beweist das ebenfalls nichts, aber es ermutigt vielleicht zur Wiederholung des Versuches. Und weiter ist nach meiner Ansicht zunächst nichts nötig.

Studien über kolloides Selen.

Die Reduktion wässeriger Lösungen von seleniger Säure und die Reversibilität der dabei entstehenden dispersen Systeme.

Von A. Gutbier und Fr. Heinrich (Stuttgart).

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen und dem Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.)

(Eingegangen am 12. April 1913)

Die Tatsache, daß sowohl der Entdecker des kolloiden Selens, H. Schulze[1]), als auch der eine von uns[2]) einige Beobachtungen über die Reversibilität der bei der Reduktion wässeriger Lösungen von seleniger Säure sich bildenden Systeme mitteilen konnten, und die Erwartung, auf dem Wege systematischer Versuche zu allgemeinen Aufschlüssen über das Verhalten von kolloidem Selen zu gelangen, hat uns zu einer sehr ausgedehnten Experimentaluntersuchung veranlaßt, über deren hauptsächlichste Ergebnisse wir in kurzem Auszuge berichten wollen.

I. Die Einwirkung verschiedener Reduktionsmittel auf wässerige Lösungen von seleniger Säure.

Das Selendioxyd, das zu allen in dieser Mitteilung beschriebenen Versuchen diente, war aus von C. A. F. Kahlbaum-Berlin bezogenem Selen so bereitet worden, daß man das möglichst fein gepulverte Material in mäßig verdünnte, erwärmte Salpetersäure eintrug, die Lösung auf dem Wasserbade eindunstete und den Rückstand einige Male mit Wasser abdampfte. Man nahm das Dioxyd in Wasser auf, verdampfte das Filtrat zur Trockene und sublimierte den Rückstand, nachdem man ihn vorher durch Erhitzen wasserfrei erhalten

---

1) Journ. f. prakt. Chem. [2] 32, 390 (1885).

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 106 (1902).

hatte. Aus der wässerigen Lösung des Sublimats fällte man nicht mehr als höchstens 85 Proz. des Selens in der Siedehitze mittels Hydraziniumchlorids aus. Das schwarze Pulver wurde mit heißem Wasser sorgfältig ausgewaschen und abermals in Selendioxyd übergeführt, das man mehrere Male mit Wasser abdampfte, bis nahe zur Sublimation erhitzte und darauf in wässeriger Lösung mit frischbereitetem, reinem Barytwasser[1]) behandelte. Das Filtrat wurde zur Trockene verdampft und der entwässerte Rückstand drei Mal nacheinander in kleinen Anteilen sublimiert.

Das schließlich erhaltene Präparat stellte schneeweiße kleine Nadeln dar, die sich im Exsikkator während der ganzen Untersuchung aufbewahren ließen, ohne rot anzulaufen, d. h. ohne Zersetzungserscheinungen zu zeigen. Wässerige Lösungen genau abgewogener Mengen dieses Präparats dienten zu unseren Versuchen.

A. Die Einwirkung von schwefliger Säure auf selenige Säure.

Die älteren Forscher, wie z. B. H. Rose[2]), waren der Ansicht, daß Reduktion von seleniger Säure durch wässerige Lösungen von Schwefeldioxyd sich nur in Gegenwart von Salzsäure vollziehen könnte. Indessen fand schon H. Schulze, daß die Reduktion zu elementarem Selen vollkommen auch in rein wässerigen Lösungen stattfindet, vorausgesetzt, daß die beiden mit einander reagierenden Stoffe im Verhältnis $1 SeO_2 : 2 SO_2$ auf einander wirken, und daß die Reduktion unvollständig verläuft oder gar ausbleibt, wenn man sich von diesem Verhältnisse nach der einen oder der anderen Richtung entfernt.

Unsere eigenen Versuche führten zu einer Bestätigung der Angaben Schulze's. Die Schwefeldioxydlösungen wurden zu den einzelnen Versuchsreihen immer frisch und zwar so bereitet, daß sie zunächst ungefähr molar waren, und dann mit Wasser in entsprechender Weise verdünnt. Ihr Gehalt an Schwefeldioxyd wurde maßanalytisch ermittelt.

Zur Verwendung kamen eine 1,39 prozentige wässerige Lösung von Selendioxyd und eine 0,564 prozentige Lösung von Schwefeldioxyd. Gearbeitet wurde bei gewöhnlicher Temperatur und in den ersten Versuchsreihen verfuhr man so, daß man die Lösung des Schwefeldioxyds zu der des Selendioxyds hinzufügte.

Um Wiederholungen zu vermeiden, ist im folgenden ccm SeO_2 und ccm SO_2 als Abkürzung für ccm der entsprechenden wässerigen

[1]) J. Thomsen, Ber. 2, 598 (1869).

[2]) Pogg. Ann. 113, 472.

Lösungen gebraucht. Ebenso sind die später gewählten Abkürzungen zu verstehen.

Die ersten Versuchsreihen ergaben zunächst in Uebereinstimmung mit den Befunden H. Schulze's, daß wässerige Lösungen von Schwefeldioxyd in der Tat rein wässerige Lösungen von seleniger Säure zu elementarem Selen zu reduzieren vermögen. Es bedarf also keineswegs eines Zusatzes von Salzsäure, um die Reduktion zu bewirken bzw. einzuleiten.

Die maximale Reduktionswirkung — unter dieser Bezeichnnng ist ein für alle Mal die stärkste Abscheidung von rotem Selen und die fast vollständige Entfärbung des Reaktionsgemisches verstanden — wurde sowohl nach 3, als auch nach 21 Stunden bei denjenigen Versuchen konstatiert, bei welchen 1 ccm SeO_2 mit 3,7 ccm SO_2 vermischt worden waren. Das entspricht dem schon von H. Schulze gefundenen Molekularverhältnis von 1 SeO_2 : 2 SO_2. Wir fanden, daß ein derartiges Reaktionsgemisch nach 5 Minuten in der Durchsicht rein gelb ist; nach 3 Stunden hat sich schon fast das gesamte Selen als roter flockiger Bodensatz ausgeschieden, und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit erscheint nur noch schwach grüngelb. Dagegen wurde in der unmittelbaren Nähe des Konzentrationsverhältnisses folgendes beobachtet:

Versuch Nr. 9. Das Gemisch von 1 ccm SeO_2 und 4 ccm SO_2 ist nach 1 Minute schwach gelb, nach 8 Minuten deutlich gelb, nach 3 Stunden bläulichrot und hat nach 21 Stunden eine geringe Menge von rotem Selen abgeschieden. In der Aufsicht ist rote Fluoreszenz zu bemerken.

Versuch Nr. 20. Bei einem Mischungsverhältnis von 1,2 ccm SeO_2 : 3,8 ccm SO_2 ist die Flüssigkeit nach 3 Minuten schwach gelb, nach 12 Minuten rein gelb und nach 3 Stunden bläulichrot mit roter Fluoreszenz. Nach 21 Stunden hat sich das Reaktionsgemisch weder in der Durchsicht noch in der Aufsicht weiter verändert, aber einen geringen roten Bodensatz abgeschieden.

Versuch Nr. 29. 1,4 ccm SeO_2 und 3,6 ccm SO_2 reagieren nach 6 Minuten unter Gelbfärbung miteinander. Nach 3 Stunden ist die Flüssigkeit rot, fluoresziert rot und hat wenig Selen in Form roter Flocken ausgeschieden. Nach 21 Stunden hat sich die Menge des Selens noch etwas vermehrt; die über dem Niederschlage stehende klare Lösung ist hellrot und weist noch rote Fluoreszenz auf.

Versuch Nr. 19. Als 1,5 ccm SeO_2 und 3,5 ccm SO_2 vermischt wurden, beobachtete man nach 3 Minuten Gelbfärbung, nach 12 Minuten Gelbrotfärbung und Auftreten von roter Fluoreszenz, die erst nach 21 Stunden verschwand. Die Flüssigkeit war nach 16 Minuten hellrotbraun, nach 35 Minuten leuchtend rotbraun, schied nach 3 Stunden, ohne die Farbe in der Durchsicht zu ändern, wenige Flocken von rotem Selen aus und war nach 21 Stunden unter geringer Vermehrung des Bodensatzes rein rot.

Der Unterschied in den Durchsichtsfärbungen der Reaktionsgemische in einem so sehr beschränkten Konzentrationsintervalle von 1—1,5 ccm SeO_2 und 4—3,5 ccm SO_2 war ebenso frappant als charakteristisch.

Es erschien wichtig, festzustellen, ob das anfängliche Vorwalten der einen oder der anderen Komponente von Einfluß auf den Reduktionsvorgang und die Eigenschaften der gebildeten dispersen Systeme sei oder nicht. Deshalb wurde bei einer neuen Versuchsreihe die Mischungsart umgekehrt, d. h. die Lösung der selenigen Säure zu der abgemessenen Menge der Schwefeldioxydlösung hinzugegeben. Man fand dabei u. a. folgendes:

Versuch Nr. 33. Die aus 3 ccm SO_2 und 2 ccm SeO_2 gebildete Flüssigkeit ist nach 15 Minuten noch fast farblos, nach 3 Stunden sehr hell rötlichgelb, nach 21 Stunden grüngelb und weist dann rote Fluoreszenz auf.

Versuch Nr. 34. Ein Gemenge von 2 ccm SO_2 und 3 ccm SeO_2 ist nach 15 Minuten gelb, nach 3 Stunden rotbraun, nach 21 Stunden unter Absonderung eines roten Bodensatzes grüngelb und hat rote Fluoreszenz angenommen.

Versuch Nr. 35. Eine aus 1,8 ccm SO_2 und 3,2 ccm SeO_2 bestehende Lösung ist nach 12 Minuten dunkelgelb, nach 3 Stunden rotbraun, nach 21 Stunden karmesinrot und von roter Fluoreszenz. Sie scheidet dann rotes Selen ab und ist nach 27 Stunden in der Durchsicht grüngelb.

Versuch Nr. 36. Das Gemisch von 1,5 ccm SO_2 und 3,5 ccm SeO_2 war nach 12 Minuten rotgelb, nach 3 Stunden unter Abscheidung eines geringen roten Niederschlags goldgelb und nach 21 Stunden, ohne daß sich die Menge des Bodensatzes erheblich vermehrt hätte, rotbraun. Sie fluoreszierte rot.

Versuch Nr. 37. Bei einem Mischungsverhältnis von 1,4 ccm SO_2 : 3,6 ccm SeO_2 ist die Flüssigkeit nach 10 Minuten hell rotbraun,

nach 3 Stunden hell grünrot, beginnt dann etwas rotes Selen auszuscheiden, dessen Menge sich nur sehr langsam vermehrt, und ist nach 21 Stunden rotbraun und fluoresziert rot.

Versuch Nr. 38. 1,3 ccm SO_2 und 3,7 ccm SeO_2 bilden nach 12 Minuten eine hellrote, trübe Lösung, die nach 3 Stunden unter starker Abscheidung von rotem flockigen Selen grüngelb geworden ist und nach 21 Stunden hellgrün erscheint. Sie enthält nach dieser Zeit kaum noch Spuren von Selen kolloid gelöst.

Versuch Nr. 39. Als 1,2 ccm SO_2 und 3,8 ccm SeO_2 gemischt wurden, lag nach 10 Minuten eine rötlichgelbe, nach 3 Stunden eine unter Absonderung von wenig roten Flocken grünlichgelb gewordene Flüssigkeit vor. Nach 21 Stunden war ziemlich viel Selen ausgefallen, doch fluoreszierte die über dem Niederschlage stehende, in der Durchsicht klargrüne Lösung noch deutlich rot.

Versuch Nr. 40. Die Mischung von 1 ccm SO_2 und 4 ccm SeO_2 ist nach 10 Minuten hellgelb, nach 3 Stunden goldgelb, nach 21 Stunden bläulichrot mit roter Fluoreszenz und hat nach dieser Zeit nur wenig Flocken von rotem Selen ausgeschieden.

Es ergab sich also, daß es für den Eintritt und den Verlauf der Reaktion vollkommen gleichgiltig ist, welche der beiden Komponenten anfänglich im Ueberschusse vorhanden ist. Die maximale Reduktionswirkung trat auch hier bei dem Mischungsverhältnisse von 1,3 ccm SO_2 : 3,7 ccm SeO_2, d. h. bei dem Molekularverhältnisse von $2SO_2 : 1SeO_2$ ein.

Die Reaktionsgeschwindigkeit erwies sich als von der Konzentration des Schwefeldioxyds abhängig. So wurde z. B. in dicken Schichten eine deutliche Veränderung der mit einander vermischten Flüssigkeiten in der Durchsicht oder der Aufsicht wie folgt beobachtet:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	SO_2 ccm	Zeit	Versuch Nr.	SeO_2 ccm	SO_2 ccm	Zeit
1a	5	0,05	24 Stund.	15a	2,5	2,5	5 Min.
12a	4,6	0,4	19 „	17a	2	3	3 „
13a	4	1	19 „	18a	1,8	3,2	3 „
25a	3	2	10 Min.	19a	1,5	3,5	3 „

Von einem Mischungsverhältnisse 0,7 ccm SeO_2 : 4,3 ccm SO_2 ab trat selbst im Verlaufe von 42 Stunden bei gewöhnlicher Tem-

peratur keine Veränderung der Flüssigkeiten in der Durchsicht oder der Aufsicht, also keine Reduktion der selenigen Säure mehr ein.

Zu bemerken ist noch, daß die Farbe der entstandenen dispersen Systeme sich, wie aus der folgenden Zusammenstellung einiger Versuche hervorgeht, mit dem erhöhten Vorwalten von schwefliger Säure im Reaktionsgemische mehr und mehr von bläulichrot nach grün verschiebt.

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	SO_2 ccm	Zeit Stunden	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht	Abscheidung von rotem Selen
1	5	0,05	42	bläulichrot	rötlich	—
2	5	0,015	42	„	rot	—
3	4,5	0,5	42	bläulich	rotbraun	wenig
4	4	1	42	blau	„	„
5	3	2	42	grünblau	rot	„
6	2,5	2,5	42	grüngelb	—	stärker
7	2	3	42	„	—	„
21	1	4	43	hellgrün	—	wenig

B. Die Einwirkung von primärem Natriumsulfit auf selenige Säure.

Ueber diese Reaktion ist in kolloidchemischer Beziehung unseres Wissens noch nicht berichtet worden. Wir haben daher das Verhalten verdünnter Lösungen von primärem Natriumsulfit gegen solche von seleniger Säure bei gewöhnlicher Temperatur in mehreren Versuchsreihen untersucht.

Zur Verwendung kamen eine 1,112 prozentige Lösung von seleniger Säure und eine zu den einzelnen Versuchsreihen immer frisch bereitete Lösung von primärem Natriumsulfit, die mit Wasser so verdünnt wurde, daß sie 2,287 g $NaHSO_3$ in 100 ccm enthielt. Ihr Gehalt wurde maßanalytisch bestimmt.

Die Versuche lehrten, daß die Erscheinungen, die man bei dieser Reaktion beobachtet, den unter A mitgeteilten ziemlich nahe verwandt sind: Wässerige Lösungen von primärem Natriumsulfit reduzieren rein wässerige Lösungen von Selendioxyd, ohne daß es zur Bewirkung bzw. Einleitung der Reduktion eines Zusatzes von Salzsäure bedürfte. Intermediär entstehen disperse Systeme, die in geeigneter Verdünnung beständig sind.

Eine maximale Reduktionswirkung wurde auch hier beobachtet. Die Wirkung wächst also auch hier nicht mit der Menge

des zugesetzten Reduktionsmittels, sondern durchläuft ein Optimum. Dieses Optimum tritt aber bei primärem Natriumsulfit nicht ganz so scharf ausgeprägt auf, wie bei der Reduktion mit schwefliger Säure.

Im allgemeinen ließ sich die maximale Reduktionswirkung unter den folgenden Bedingungen nachweisen.

Versuch Nr. 42. Ein Gemenge von 3 ccm SeO_2 und 2 ccm $NaHSO_3$ färbt sich nach 3 Minuten hellgrün, beginnt nach 20 Stunden rötlich zu fluoreszieren, ist nach 71½ Stunden immer noch hellgrün, weist dann aber grünlichrote Fluoreszenz auf und hat ziemlich viel rotes Selen an den Wandungen des Reagierrohres ausgeschieden. Nach 91½ Stunden erscheint die Flüssigkeit nur noch wenig rotstichig grün, während der Niederschlag sich bedeutend vermehrt hat und die Fluoreszenz gelbrot geworden ist.

Versuch Nr. 48. Bei einem Mischungsverhältnis von 4,5 ccm SeO_2:5,5 ccm $NaHSO_3$ ist die Flüssigkeit nach 3½ Stunden grünlichgelbrot und fluoresziert dunkelgelbrot. Nach 25 Stunden scheidet sich aus der nun rötlichgrün gewordenen Lösung, die grünlichrot fluoresziert, rotes Selen an den Gefäßwandungen ab. Nach 52¾ Stunden liegt eine in der Durchsicht grüne, in der Aufsicht rötlichgrün fluoreszierende Flüssigkeit vor, in der reichlich rote Flocken von Selen supendiert sind, und nach 147½ Stunden ist sie nur noch ganz schwachgrün und fast ihres gesamten Selengehaltes beraubt.

Versuch Nr. 57. 2 ccm SeO_2, 0,5 ccm H_2O und 2,5 ccm $NaHSO_3$ reagieren nach 5 Minuten unter Grünfärbung miteinander. Die Flüssigkeit wird nach 30 Minuten etwas trübe und ist nach 19¾ Stunden hellgrünlichrot geworden, während sie rotbraun fluoresziert. Nach 71¼ Stunden ist fast das gesamte Selen ausgeschieden und die über dem flockigen Niederschlage stehende Lösung in der Durchsicht hellgrüngelb.

Versuch Nr. 63. Als 2 ccm SeO_2, 1,5 ccm H_2O und 2,5 ccm $NaHSO_3$ vermischt wurden, beobachtete man nach 10 Minuten Hellgrünfärbung und nach 4 Stunden, ohne daß die Farbe in der Durchsicht sich geändert hatte, gelblichrote Fluoreszenz. Nach 25 Stunden war die Lösung rötlichgrün und von grünstichig roter Fluoreszenz, die nach und nach über grünlichrosa verschwand, während die Flüssigkeit unter fast vollständiger Abscheidung des Selens nach 52¾ Stunden schwachgrün war.

Versuch Nr. 64. Das Gemisch von 2 ccm SeO_2, 1 ccm H_2O und 3 ccm $NaHSO_3$, das nach 10 Minuten hellgrün ist, nach 4 Stunden

gelblichrot fluoresziert, wird nach 25 Stunden rötlichgrün und nach 52³/₄ Stunden unter reichlicher Selenabscheidung grün.

Das Optimum der Reduktionswirkung wurde also in denjenigen Fällen konstatiert, in welchen das Molekularverhältnis der mit einander reagierenden Stoffe 1 SeO_2 : 2,5 — 2,7 $NaHSO_3$ war. In der Nähe dieser Konzentrationsverhältnisse wurde dagegen nur geringe Selenabscheidung beobachtet. U. a. ergab sich:

Versuch Nr. 41. Das Gemenge von 4 ccm SeO_2 und 1 ccm $NaHSO_3$ war noch nach 20 Stunden farblos, begann dann grünlichhellrot zu fluoreszieren, wurde nach 71 ½ Stunden grün und schied Spuren von Selen an den Gefäßwandungen ab, während die Flüssigkeit grünlichhellrot fluoreszierte.

Versuch Nr. 43. Eine Lösung, die aus 2 ccm SeO_2 und 3 ccm $NaHSO_3$ bestand, war nach 3 Minuten hellgrün, begann nach 20 Stunden grünlichrot zu fluoreszieren und hatte, ohne ihre Farbe in der Durchsicht zu verändern, nach 91 ½ Stunden sehr wenig Selen an die Gefäßwandungen abgelagert.

Versuch Nr. 56. 2 ccm SeO_2, 1 ccm H_2O und 2 ccm $NaHSO_3$ reagieren nach 5 Minuten unter Hellgrünfärbung miteinander. Nach 19 ¾ Stunden wird die Flüssigkeit hell grünlichrot, beginnt rotbraun zu fluoreszieren und zeigt nach 71 ¼ Stunden geringe Selenabscheidung an den Gefäßwandungen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist wiederum von der Konzentration des Reduktionsmittels abhängig. Deutliche Veränderung der vermischten Flüssigkeiten in der Durchsicht oder der Aufsicht wurde z. B. folgendermaßen beobachtet:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	$NaHSO_3$ ccm	Zeit
51a	2	2,7	0,3	71 ¼ Stunden
59a	2	3,5	0,5	20 "
53a	2	2,3	0,7	19 ¾ "
60a	2	3	1	4 "
61a	2	2,5	1,5	10 Minuten
55a	2	1,5	1,5	5 "

Von einem Mischungsverhältnisse von 1 ccm SeO_2 : 4 ccm $NaHSO_3$ ab trat im Verlaufe von 91 ½ Stunden bei gewöhnlicher Temperatur keine sichtbare Veränderung der Reaktionsgemische mehr ein. In einem Falle wurde allerdings bei einem Gemenge von 2 ccm

SeO_2 und 8 ccm $NaHSO_3$ nach 147 ½ Stunden ganz schwach grünliche Fluoreszenz beobachtet.

Was die Farbe der entstandenen dispersen Systeme anlangt, so traten auch hier mit dem Vorwalten des Reduktionsmittels die grünen Töne mehr in den Vordergrund. Es wurde u. a. gefunden:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	$NaHSO_3$ ccm	Zeit Stunden	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht	Abscheidung von rotem Selen
46	6	—	4	76 ½	rotgrün	rötlichgrün	stärker
47	5	—	5	76 ½	grün	rötlichgrün	stärker
42	3	—	2	91 ½	grünlichrot	gelbrot	sehr stark
43	2	—	3	91 ½	grün	grünlichrot	wenig
59	2	3,5	0,5	147 ¾	rosa	rosa	wenig
60	2	3,0	1	147 ¾	hellgrün	gelblichrosa	wenig
61	2	2,5	1,5	147 ¾	grün	rötlichgelb	stärker
54	2	2	1	19 ¾	rötlich	rotbraun	—
55	2	1,5	1,5	19 ¾	rot	rotbraun	—
56	2	1	2	19 ¾	grünlichrot	rotbraun	—
57	2	0,5	2,5	19 ¾	rötlichgrün	grünlichrot	—

C. Die Einwirkung von primärem Ammoniumsulfit auf selenige Säure.

Da wir auch über diese Reaktion in kolloidchemischer Beziehung keine Literaturangaben finden konnten, haben wir das Verhalten verdünnter Lösungen von primärem Ammoniumsulfit gegen solche von seleniger Säure bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls in mehreren Versuchsreihen untersucht.

Zur Verwendung kamen eine 1,112 prozentige Lösung von seleniger Säure und zu den ersten vier Versuchsreihen eine immer frisch bereitete Lösung von primärem Ammoniumsulfit, die mit Wasser zu einem Gehalte von 8,94 g NH_4HSO_3 in 100 ccm verdünnt wurde. Zur fünften Versuchsreihe benutzten wir eine Lösung mit 1,788 g NH_4HSO_3 in 100 ccm. Der Gehalt der Reduktionsflüssigkeit wurde maßanalytisch bestimmt.

Auch hier ergab sich ziemlich weitgehende Uebereinstimmung mit den unter A geschilderten Erscheinungen: rein wässerige Lösungen von Selendioxyd werden durch wässerige Lösungen von primärem Ammoniumsulfit bei gewöhnlicher Temperatur zu elementarem Selen reduziert, ohne daß ein Zusatz von Salzsäure notwendig wäre. Auch

hier entstehen intermediär disperse, in geeigneter Verdünnung beständige Systeme.

Betreffs der maximalen Reduktionswirkung ergab sich in den ersten vier Versuchsreihen ganz dasselbe Bild wie bei den Versuchen mit primärem Natriumsulfit, denn folgendes wurde konstatiert:

Versuch Nr. 70. Das Gemenge von 5 ccm SeO_2 und 1 ccm NH_4HSO_3 ist nach 3 Minuten hell grünlichgelb, nach 10 Minuten grün, nach 30 Minuten gelblichgrün und nach 6 Stunden hell grünlichrot, während es rot zu fluoreszieren beginnt. Nach 30 Stunden ist die Lösung grüngelb und hat schon viel rotes Selen an den Gefäßwandungen ausgeschieden. Nach 72 Stunden ist die Flüssigkeit unter Vermehrung der Abscheidung noch grüngelb und ebenso noch nach 144 Stunden, während jetzt sich auch noch ein roter flockiger Bodensatz vorfindet.

Versuch Nr. 79. Bei einem Mischungsverhältnis von 4 ccm SeO_2 und 6 ccm NH_4HSO_3 ist die Flüssigkeit nach 21 Stunden hellstichig rotgrün und fluoresziert grünlichrot. Von 49 Stunden ab ist das Reaktionsgemisch hellgrün, fluoresziert hell rötlichgrün und scheidet etwas Selen an den Gefäßwandungen ab, dessen Menge sich nach 72 1/4 Stunden bedeutend vermehrt hat. Nach 145 Stunden findet man auch noch einen reichlichen flockigen Bodensatz von rotem Selen, während die Flüssigkeit noch schwach rötlichgrün fluoresziert.

Versuch Nr. 89. 2 ccm SeO_2, 0,5 ccm H_2O und 4,5 ccm NH_4HSO_3 reagieren miteinander so, daß die Flüssigkeit nach 16 1/2 Stunden hellgrüne Durchsichtsfarbe, die sich nicht mehr ändert, aufweist und grün fluoresziert. Nach 46 1/2 Stunden liegt schon viel Selen am Boden und den Wandungen des Reagierrohres, und nach 61 1/4 Stunden ist fast das gesamte Selen ausgeschieden, während die Fluoreszenz in der Aufsicht über hell rötlichgrün in hellrot übergegangen ist.

Versuch Nr. 99. Als 2 ccm SeO_2, 0,5 ccm H_2O und 3,5 ccm NH_4HSO_3 vermischt wurden, lag nach 20 1/2 Stunden eine hell grünrote, rot fluoreszierende, nach 48 1/2 Stunden hellgrüne Flüssigkeit vor, aus der sich nach dieser Zeit bereits viel rotes Selen an den Gefäßwandungen abgeschieden hatte. Nach 143 1/4 Stunden war die größte Menge des Selens in der hell gelbgrünen Flüssigkeit suspendiert.

Versuch Nr. 100. Das Gemisch von 2 ccm SeO_2 und 4 ccm NH_4HSO_3 war nach 20 1/2 Stunden unter roter Fluoreszenz hell grünlichrot, nach 48 1/2 Stunden hellgrün und hatte ziemlich viel Selen ausgeschieden. Nach 143 1/4 Stunden war fast das gesamte Selen teils

an den Gefäßwandungen, teils als flockiger Bodensatz niedergeschlagen und die Flüssigkeit, die noch rötlichgrün fluoreszierte, hell gelbgrün in der Durchsicht geworden.

Das *Optimum der Reduktionswirkung*, das wieder nicht so scharf ausgeprägt ist, als bei der Einwirkung von schwefliger Säure, wurde somit bei dem Molekularverhältnis von 1 SeO_2 : 1,8—2,0 NH_4HSO_3 beobachtet. In der Nähe dieser Konzentrationsverhältnisse fand nur geringe Selenausscheidung statt, denn es ergab sich u. a. folgendes:

Versuch Nr. 68. Das Gemenge von 5,7 ccm SeO_2 und 0,3 ccm NH_4HSO_3 färbte sich erst nach 30 Minuten hellgrün, begann nach 6 Stunden gelb zu fluoreszieren, war nach 30 Stunden grünlichrosa und hatte nach 72 Stunden Spuren von Selen an den Gefäßwandungen ausgeschieden. Obwohl die Farbe des Reaktionsgemisches nach 144 Stunden in helles Grüngelb übergegangen war, hatte sich der Selenniederschlag kaum vermehrt.

Versuch Nr. 71. Eine Lösung, die aus 4,5 ccm SeO_2 und 1,5 ccm NH_4HSO_3 bestand, war nach 3 Minuten hell grünlichgelb, nach 10 Minuten gelblichgrün, nach 30 Stunden grüngelb, nach 125 Stunden intensiv grünstichgelb und schied erst nach dieser Zeit Spuren von Selen an den Wandungen des Reagierrohres aus. Nach 144 Stunden war keine Vermehrung der Abscheidung zu bemerken.

Versuch Nr. 88. 2 ccm SeO_2, 1 ccm H_2O und 4 ccm NH_4HSO_3 reagieren nach 16 1/2 Stunden unter Hellgrünfärbung miteinander. Nach 46 1/2 Stunden ist die Flüssigkeit hell rötlichgrün, fluoresziert hellrot und hat Spuren von Selen ausgeschieden. Der Bodensatz vermehrt sich nur langsam. Nach 61 1/4 Stunden ist die Flüssigkeit in der Durchsicht hellgrün.

Versuch Nr. 90. Das Gemisch von 2 ccm SeO_2 und 5 ccm NH_4HSO_3 ist nach 16 1/2 Stunden hellgrün und fluoresziert grün. Nach 46 1/2 Stunden ist die Fluoreszenz immer noch grün, die hellgrüne Flüssigkeit hat etwas Selen an den Gefäßwandungen und als Bodensatz abgeschieden. Nach 61 1/4 Stunden hat sich der Selenniederschlag etwas vermehrt; die über ihn stehende klare Lösung ist noch gelbrot und fluoresziert hell gelbrot.

Die *Reaktionsgeschwindigkeit* erwies sich ebenfalls als von der Konzentration des Reduktionsmittels abhängig. Das konnte besonders gut in der fünften Versuchsreihe konstatiert werden, wo, wie oben bemerkt, eine stärker verdünnte Reduktionsflüssigkeit benutzt

wurde und wo eine deutliche Veränderung der Reaktionsgemische in der Durchsicht oder der Aufsicht z. B. folgendermaßen beobachtet wurde.

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	NH_4HSO_3 ccm	Zeit
101	2	3,5	0,5	23 1/4 Stunden
102	2	3,0	1	1 3/4 "
103	2	2,5	1,5	15 Minuten

Während bei einem Mischungsverhältnis von 4 ccm SeO_2 : 2 ccm NH_4HSO_3 wenigstens noch nach 144 Stunden minimale Reduktion unter Hellrosafärbung eintrat, blieben die Gemenge von 3,5 ccm SeO_2 : 2,5 ccm NH_4HSO_3 ab auch nach 144 Stunden noch absolut farblos.

Was die Farbe der entstehenden dispersen Systeme anlangt, so traten, wie besonders deutlich aus den Ergebnissen der fünften Versuchsreihe zu ersehen ist, auch bei primärem Ammoniumsulfit, wenn es im Reaktionsgemisch vorwaltet, die grünen Töne mehr in den Vordergrund. Es wurde z. B. gefunden.

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	NH_4HSO_3 ccm	Zeit Stunden	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht	Abscheidnng von rotem Selen
101	2	3,5	0,5	23 1/4	hellrosa	grünlichrosa	—
102	2	3	1	23 1/4	hellrosa	hellrosa	—
103	2	2,5	1,5	23 1/4	hellrosa	rosa	—
104	2	2	2	23 1/4	hell rötlichgrün	rosa	wenig
105	2	1,5	2,5	23 1/4	hell rötlichgrün	rosa	—
106	2	1	3	23 1/4	hellgrün	dunkelrosa	—
107	2	0,5	3,5	23 1/4	hellgrün	dunkelrosa	—
108	2	—	4	23 1/4	hellgrün	grün	—

D. Die Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf selenige Säure.

Die reduzierende Wirkung von Natriumhydrosulfit auf selenige Säure ist bereits von Julius Meyer[1]) und von O. Brunck[2]) studiert worden.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **34**, 51 (1903).

[2]) Liebig's Ann. d. Chem. **336**, 296 (1904).

Während O. Brunck konstatierte, daß auch in verdünnten Lösungen von seleniger Säure auf Zusatz von Natriumhydrosulfit bei gewöhnlicher Temperatur sofort ein roter Niederschlag von Selen entsteht, fand J. Meyer, daß man aus sehr verdünnter seleniger Säure und etwas Hydrosulfit eine sehr schöne und haltbare Lösung von kolloidem Selen erhält, indem die zunächst farblose Lösung schnell eine rotbraune Färbung annimmt und beim Erwärmen oder auf Zusatz von Elektrolyten amorphes Selen abscheidet.

Da bisher unveröffentlichte Versuche des einen von uns gezeigt hatten, daß Natriumhydrosulfit in der Tat ein ganz ausgezeichnetes Mittel zur Bereitung disperser Systeme ist, haben wir auch mit dieser Verbindung sehr eingehende Versuche angestellt und gefunden, daß die durch Natriumhydrosulfit hervorgerufenen Erscheinungen annähernd eine Mittelstellung zwischen denjenigen einnehmen, welche wir bei der Reduktion von seleniger Säure durch wässerige Lösungen von Schwefeldioxyd einerseits und durch verdünnte Lösungen von Hydrazin und seinen Salzen andererseits beobachteten.

Im ganzen wurden sechs Versuchsreihen angestellt und dabei kamen folgende Lösungen zur Verwendung. Zu den beiden ersten Versuchsreihen wurden 1,112 prozentige Lösungen von Selendioxyd und frisch bereitete Lösungen von Natriumhydrosulfit[1]) mit einem maßanalytisch ermittelten Gehalte von 3,49 g $Na_2S_2O_4$ in 100 ccm benutzt. Zu den übrigen Versuchen dienten eine 1,118 prozentige Lösung von seleniger Säure und eine Reduktionsflüssigkeit, die in 100 ccm 3,486 g $Na_2S_2O_4$ enthielt.

Aus allen angestellten Versuchen geht hervor, daß im Vergleich zu den anderen Reduktionsmitteln, deren Wirkung wir studiert haben, die reduzierende Wirkung des Natriumhydrosulfits auf wässerige Lösungen mit der größten Geschwindigkeit verläuft.

So ergab sich u. a. folgendes (siehe die erste Tabelle auf S. 426).

Eine maximale Reduktionswirkung wurde nicht beobachtet. Es zeigte sich im Gegenteile, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der zugesetzten Menge des Reduktionsmittels wächst, und daß sie mit steigender Verdünnung der angewandten Lösungen sich verringert. Das geht aus den folgenden Versuchen deutlich hervor (siehe die zweite Tabelle auf Seite 426).

[1]) Präparat von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

Versuchsreihe	Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	$Na_2S_2O_4$ ccm	Zeit Minuten	Farbe in der Durchsicht	Abscheidung von rotem Selen
I	109	6	—	0,2	2	gelb	—
I	110	5,5	—	0,5	2	schwach rot	—
I	111	5	—	1	2	hellrot	—
I	112	4	—	2	2	rot	—
I	113	3	—	3	2	rot	stark
I	117	0,05	—	6	2	trübe hellrot	stark
II	118	2	3,5	0,5	2	rötlichgelb	—
II	122	2	1,5	2,5	2	trübe rot	stark
III	126	2	0,9	0,1	1	gelb	—
III	127	2	0,8	0,2	1	rotstichig gelb	—
III	130	2	0,5	0,5	1	gelblichrot	—
III	134	2	0,1	0,9	1	intensiv dunkelrot	—
IV	135	2	2,8	0,2	1	gelb	—
IV	137	2	2	1	1	gelbrot	—
IV	140	2	0,5	2,5	1	trübe rot	—
IV	141	2	—	3	1	trübe rot	stark
V	142	2	5,8	0,2	2	gelb	—
V	144	2	5	1	2	rot	—
V	149	2	2	4	2	trübe rot	stark
V	150	2	—	6	2	trübe rot	sehr stark
VI	151	2	9,8	0,2	2	gelb	—
VI	152	2	9,5	0,5	2	dunkelgelb	—
VI	154	2	8	2	2	rot	—
VI	155	2	7	3	2	trübe rot	—

Versuchsreihe	Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	$Na_2S_2O_4$ ccm	Zeit	Farbe in der Durchsicht	Abscheidung von rotem Selen
IV	135	2	2,8	0,2	15 Minuten	gelb	—
IV	136	2	2,5	0,5	15 „	dunkel gelbrot	—
IV	137	2	2	1	15 „	rot	wenig
IV	139	2	1	2	15 „	trübe rot	stärker
IV	140	2	0,5	2,5	15 „	trübe rot	stark
IV	141	2	—	3	15 „	trübe rot	sehr stark
V	142	2	5,8	0,2	18 Stunden	rötlichgelb	—
V	143	2	5,5	0,5	18 „	rotgelb	wenig
V	144	2	5	1	18 „	gelbrot	stärker
V	145	2	4,5	1,5	18 „	rotgelb	stark
VI	151	3	9,8	0,2	47 „	rötlichgelb	—
VI	153	2	9	1	47 „	gelbrot	—
VI	154	2	8	2	47 „	gelbrot	wenig
VI	155	2	7	3	47 „	trübe rot	stärker
VI	156	2	5	5	47 „	farblos	sehr stark

Höchst bemerkenswert ist der Zusammenhang zwischen der zur Sedimentation erforderlichen Zeit und der angewandten Menge des Reduktionsmittels, die sich aus folgendem ergibt:

Versuchsreihe	Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	$Na_2S_2O_4$ ccm	Koagulation tritt ein nach	Abscheidung von rotem Selen
IV	135	2	2,8	0,2	18 Stunden	wenig
IV	136	2	2,5	0,5	18 "	wenig
IV	137	2	2	1	15 Minuten	wenig
IV	139	2	1	2	15 "	stärker
IV	140	2	0,5	2,5	15 "	stark
IV	141a	2	—	3	15 "	sehr stark
VI	151	2	9,8	0,2	550 1/2 Stunden	wenig
VI	152	2	9,5	0,5	550 1/2 "	stärker
VI	153	2	9	1	550 1/2 "	stärker
VI	154a	2	8	2	550 1/2 "	stark
VI	155a	2	7	3	550 1/2 "	sehr stark
VI	157	2	3	7	550 1/2 "	sehr stark, schwarzer Bodensatz

Die Versuchsergebnisse lehren, daß man bei größerer Verdünnung und geringer Hydrosulfitkonzentration gegebenenfalls wochenlang warten kann, ehe Koagulation der dispersen Phase eintritt. Bei Anwesenheit von größeren Mengen des Reduktionsmittels stellt sich die Abscheidung von rotem Selen schon nach relativ kurzer Zeit ein und kann, wie die folgenden Angaben zeigen, zu sehr weitgehender Entfärbung der Reaktionsgemische führen.

Versuch Nr. 122 (Versuchsreihe II). Das Gemisch von 2 ccm SeO_2, 1,5 ccm H_2O und 2,5 ccm $Na_2S_2O_4$ ist nach 2 Minuten trübe rot und hat bereits viel Selen an den Gefäßwandungen und als Bodensatz ausgeschieden. Es ist nach 17 1/2 Stunden in der Durchsicht absolut farblos geworden.

Versuch Nr. 134 (Versuchsreihe III). Bei einem Mischungsverhältnis von 2 ccm SeO_2, 0,1 ccm H_2O und 0,9 ccm $Na_2S_2O_4$ ist die Flüssigkeit nach 1 Minute bereits intensiv dunkelrot, nach 18 Stunden hellgrün und hat dann schon viel rotes Selen ausgeschieden. Nach 134 3/4 Stunden liegt eine in der Durchsicht sehr schwach gelbe Lösung vor, unter der sich ein sehr starker Bodensatz von rotem flockigen Selen befindet.

Versuch Nr. 138 (Versuchsreihe IV). 2 ccm SeO_2, 1,5 ccm H_2O und 1,5 ccm $Na_2S_2O_4$ reagieren nach 1 Minute unter Bildung einer trüben roten Lösung, die nach 18 Stunden hell gelbgrün ist, ziemlich viel Selen ausgeschieden hat und nach 47 Stunden unter deutlicher Vermehrung des Niederschlags in der Durchsicht farblos erscheint.

Versuch Nr. 140 (Versuchsreihe IV). Eine Lösung, die aus 2 ccm SeO_2, 0,5 ccm H_2O und 2,5 ccm $Na_2S_2O_4$ bestand und nach 1 Minute trübe rot erschien, hatte schon nach 15 Minuten ziemlich viel Selen ausgeschieden und war nach 18 Stunden farblos.

Versuch Nr. 145 (Versuchsreihe V). Das Reaktionsgemisch von 2 ccm SeO_2, 4,5 ccm H_2O und 1,5 ccm $Na_2S_2O_4$ ist nach 2 Minuten rot und etwas trübe, nach 18 Stunden unter Absonderung von viel Selen hell rotgelb und nach 70 1/2 Stunden farblos.

Versuch Nr. 155 (Versuchsreihe VI). Als 2 ccm SeO_2, 7 ccm H_2O und 3 ccm $Na_2S_2O_4$ miteinander gemischt wurden, war die Flüssigkeit nach 2 Minuten trübe rot, hatte nach 18 Stunden ziemlich viel Selen an den Gefäßwandungen niedergeschlagen und war nach 47 Stunden farblos.

Vollständige Entfärbung wurde auch noch besonders unter den folgenden Bedingungen beobachtet:

Versuchsreihe Nr.	Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	$Na_2S_2O_4$ ccm	Zeit Stunden
I	114	2	—	4	18
I	115	1	—	5	18
I	116	0,5	—	5,5	18
I	117	0,05	—	6	18
II	123	2	1	3	17 1/2
II	124	2	0,5	3,5	17 1/2
II	125	2	—	4	17 1/2
IV	139	2	1	2	47
IV	141	2	—	3	18
V	146	2	4	2	138 3/4
V	148	2	3	3	18
V	149	2	2	4	18
V	150	2	—	6	18
VI	156	2	5	5	47
VI	157	2	3	7	47

Es hatte bei oberflächlicher Betrachtung den Anschein, als ob die schnell verlaufende Ausflockung unter gleichzeitiger Entfärbung der

Flüssigkeiten schon nach kurzer Zeit zu einer quantitativen Abscheidung des Selens geführt hätte. Durch Ansäuerung der Filtrate konnte aber mit Ausnahme des gleich noch zu besprechenden Versuchs Nr. 150, bei dem sich auf Zusatz von verdünnter Säure nur kolloider Schwefel bildete, noch eine Abscheidung von roten Flocken bzw. Bildung von kolloidem Selen hervorgerufen werden.

Besonderer Erwähnung wert ist die Tatsache, daß man bei den Dauerversuchen auch eine Umwandlung des zunächst roten Selens in die schwarze Modifikation beobachten konnte. Der Reaktionsverlauf der diesbezüglichen Versuche spielte sich folgendermaßen ab:

Versuch Nr. 149 (Versuchsreihe V). Das Gemenge von 2 ccm SeO_2, 2 ccm H_2O und 4 ccm $Na_2S_2O_4$ war nach 2 Minuten trübe rot und hatte viel rotes Selen, das zunächst in der Flüssigkeit suspendiert blieb, abgeschieden. Nach 10 Minuten war die Lösung noch rot und wies einen starken Bodensatz von rotem Selen auf. Nach 18 Stunden war die über dem roten flockigen Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos. Nach 551 Stunden wurde beobachtet, daß der Bodensatz an der oberen, der Flüssigkeit zugekehrten Seite noch rot war, an den der Glaswand zugekehrten Stellen dagegen sich schwarz gefärbt hatte.

Versuch Nr. 150 (Versuchsreihe V). Bei einem Mischungsverhältnis von 2 ccm SeO_2 und 6 ccm $Na_2S_2O_4$ lag nach 2 Minuten eine trübe rote Flüssigkeit vor, in der sehr viel Selen suspendiert war. Nach 10 Minuten war schon ein sehr starker roter Bodensatz vorhanden und nach 18 Stunden die Flüssigkeit klar und farblos geworden. Nach 551 Stunden hatte sich das am Boden liegende rote Selen vollständig in die schwarze Modifikation verwandelt. Es ist oben schon darauf hingewiesen worden, daß unter diesen Versuchsbedingungen quantitative Reduktion der selenigen Säure eingetreten war.

Versuch Nr. 156 (Versuchsreihe VI). 2 ccm SeO_2, 5 ccm H_2O und 5 ccm $Na_2S_2O_4$ reagieren nach 2 Minuten unter Bildung einer sehr trüben roten Flüssigkeit, aus der sich nach 8 Minuten schon recht viel rotes Selen an die Gefäßwandungen abgelagert hat. Die Lösung ist nach 18 Stunden vollkommen farblos geworden, und das Selen hat sich in Gestalt von roten Flocken zu Boden gesenkt. Nach 550½ Stunden ist der sehr reichliche Niederschlag genau wie bei Versuch Nr. 149 teils noch rot geblieben, teils hat er sich aber bereits in schwarzes Selen umgewandelt.

Versuch Nr. 157 (Versuchsreihe VI). Die Reaktionsflüssigkeit, die aus 2 ccm SeO_2, 3 ccm H_2O und 7 ccm $Na_2S_2O_4$ bestand, war nach 2 Minuten sehr trübe rot, hatte nach 8 Minuten schon ziemlich viel rotes Selen ausgeschieden und war nach 18 Stunden unter sehr erheblicher Vermehrung des Bodensatzes ganz und gar farblos geworden. Während nach 47, 70½ und 138¼ Stunden keine weitere Veränderung beobachtet werden konnte, hatte sich nach 550½ Stunden das am Boden liegende flockige Selen vollkommen in die schwarze Modifikation umgewandelt.

E. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf selenige Säure.

Mit Hilfe dieser Reaktion hat der eine von uns[1]) bereits vor einigen Jahren sehr beständige Hydrosole von Selen bereiten können. Es kam daher für uns jetzt nur noch darauf an, das Verhalten dieses Reduktionsmittels bei gewöhnlicher Temperatur in systematisch angestellten Versuchsreihen zu studieren. Und diese Versuche lehrten, daß die Reduktion wässeriger Lösungen von seleniger Säure durch verdünnte wässerige Lösungen von Hydrazin — sowie seiner Salze, wie sich noch zeigen wird — ganz anders verläuft, als die unter A bis D beschriebenen Vorgänge.

Zur Verwendung kamen eine Lösung von Kahlbaum'schem reinem Hydrazinhydrat 1 : 1000 und zu der ersten Versuchsreihe eine 11,12 prozentige, zur zweiten Versuchsreihe eine 1,39 prozentige wässerige Lösung von Selendioxyd.

Die Reduktion tritt mit ziemlich großer Geschwindigkeit ein und schreitet dann sehr schnell vorwärts. So wurde bei den beiden Versuchsreihen, bei welchen so sehr verschieden konzentrierte Selendioxydlösungen angewendet wurden, deutliche Veränderung der Reaktionsgemische in der Durchsicht und Fortschreiten der Reduktion wie folgt beobachtet.

Versuch Nr. 163 (Versuchsreihe II). Als 5 ccm SeO_2 mit 1 Tropfen N_2H_4 versetzt wurden, war die Mischung nach 5 Minuten sehr schwach, nach 15 Minuten etwas deutlicher hellgelb und nach 6½ Stunden gelb.

Versuch Nr. 164 (Versuchsreihe II). Das Gemenge von 5 ccm SeO_2 und 2 Tropfen N_2H_4 ist nach 5 Minuten sehr schwach hellgelb, nach 15 Minuten hellrosa und nach 6½ Stunden gelb.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 106 (1902).

Versuch Nr. 158 (Versuchsreihe I). Bei einem Mischungsverhältnis von 5 ccm SeO_2 und 0,15 ccm N_2H_4 färbt sich die Flüssigkeit nach 3 Minuten schwach gelb, nach 5 Minuten hell rotgelb und nach 1 Stunde trübe rot. Nach 23 Stunden hat sich ein starker roter Bodensatz und darüber eine fast farblose Lösung gebildet.

Versuch Nr. 165 (Versuchsreihe II). 5 ccm SeO_2 und 0,2 ccm N_2H_4 reagierten so miteinander, daß die Lösung nach 5 Minuten sehr schwach hellgelb und nach 15 Minuten rosa war. Sie zeigte nach 6 1/2 Stunden keine Farbenänderung.

Versuch Nr. 166 (Versuchsreihe II). Das Gemisch von 5 ccm SeO_2 und 0,5 ccm N_2H_4 war nach 5 Minuten schwach hellgelb, nach 15 Minuten hellrosa und hatte nach 6 1/2 Stunden, ohne seine Durchsichtsfarbe zu ändern, wenig rotes Selen in Flocken abgesondert.

Versuch Nr. 159 (Versuchsreihe I). Eine Mischung von 5 ccm SeO_2 und 1 ccm N_2H_4 ist nach 2 Minuten hell gelbrot und fluoresziert grünlich. Nach 6 Minuten ist sie intensiv rot, nach 12 Minuten trübe hellrot, nach 1 1/4 Stunden blau und hat dann schon rote Flocken von Selen ausgeschieden. Nach 23 Stunden findet sich ein starker roter Bodensatz und über ihm eine farblose Lösung vor.

Versuch Nr. 167 (Versuchsreihe II). Als 5 ccm SeO_2 und 1 ccm N_2H_4 gemischt wurden, war die Flüssigkeit nach 5 Minuten hellgelb, nach 15 Minuten hellrosa und nach 6 1/2 Stunden unter Abscheidung von wenig flockigem Selen rosa geworden.

Versuch Nr. 168 (Versuchsreihe II). Das Gemenge von 5 ccm SeO_2 und 1,5 ccm N_2H_4 ist nach 5 Minuten hellgelb, nach 15 Minuten rosa, nach 6 1/2 Stunden dunkelrosa und hat dann schon etwas rotes Selen abgesondert.

Versuch Nr. 169 (Versuchsreihe II). Bei einem Mischungsverhältnisse von 5 ccm SeO_2 und 2 ccm N_2H_4 ist die Flüssigkeit nach 5 Minuten hellgelb, nach 15 Minuten hellrosa und wird dann dunkelrosa. Nach 6 1/2 Stunden hat sich ziemlich viel rotes Selen als Bodensatz und wenig an den Gefäßwandungen niedergeschlagen.

Versuch Nr. 160 (Versuchsreihe I). 5 ccm SeO_2 und 3 ccm N_2H_4 reagieren so miteinander, daß die Flüssigkeit nach 1 Minute gelb, nach 2 Minuten trübe hellrotbraun, nach 7 Minuten intensiv hellrot erschien und nun bereits flockiges Selen abzusondern begann, dessen Menge sich schnell vermehrte. Nach 50 Minuten ist die Lösung blau und nach 23 Stunden vollkommen farblos geworden.

Maximale Reduktionswirkung wurde nicht beobachtet. Die Koagulation der verschiedeh konzentrierten dispersen Systeme erfolgte, wie aus der Beschreibung der Versuche hervorgeht, bei Anwesenheit von beliebigen Mengen des Reduktionsmittels zu annähernd gleichen Zeiten und führte sehr bald zur vollkommenen Entfärbung der Flüssigkeiten.

F. Die Einwirkung von Hydraziniumchlorid auf selenige Säure

wurde ebenfalls in mehreren Versuchsreihen systematisch untersucht, nachdem über den Verlauf dieser Reduktion in kolloidchemischer Beziehung noch nichts bekannt geworden war.

Zunächst wurde eine 1,39 prozentige Lösung von Selendioxyd und eine Reduktionsflüssigkeit benutzt, die man durch Neutralisation einer Hydrazinhydratlösung 1 : 1000 mit verdünnter Salzsäure erhalten hatte.

Die Reduktion verlief auch hier mit ziemlich großer Geschwindigkeit und führte zu blaustichig roten Hydrosolen, die aber schon nach ziemlich kurzer Zeit — meist 5 3/4 Stunden — zu koagulieren begannen und nach 31 1/2 Stunden fast das gesamte Selen als roten flockigen Bodensatz abgelagert hatten. Die über den Niederschlägen stehenden Flüssigkeiten erschienen dann in der Durchsicht hellrot mit geringem bläulichen Stich und zeigten in der Aufsicht geringe Fluoreszenz. Trotzdem war der Reaktionsprozeß noch nicht zu Ende verlaufen; denn bei vorsichtigem Erwärmen flockten die Sole schon bald vollständig aus, und bei weiterem Erhitzen trat wieder Rotfärbung der farblosen Filtrate ein.

Der Reaktionsverlauf war u. a. folgender:

Versuch Nr. 176. Das Gemenge von 3 ccm SeO_2 und 2 ccm N_2H_5Cl ist nach 5 Minuten hellgelb und von rötlicher Fluoreszenz, nach 30 Minuten rosa und fluoresziert hellrot. Nach 1 1/4 Stunden ist die Flüssigkeit blaustichig rot und weist rote Fluoreszenz auf.

Versuch Nr. 177. Bei einem Mischungsverhältnis von 2 ccm SeO_2 und 3 ccm N_2H_5Cl ist die Lösung nach 5 Minuten gelb, nach 30 Minuten hellrot und nach 1 1/4 Stunden blaustichig rot. In der Aufsicht wurde nach den angegebenen Zeiten immer Fluoreszenz und zwar zunächst hell rötlich, dann hellrot, dann stark rot beobachtet.

Bei der zweiten Versuchsreihe dienten eine 1,39 prozentige Lösung von Selendioxyd und eine 1,31 prozentige Lösung von Kahlbaum'schen Hydraziniumchlorid zur Anstellung der Reaktionen.

Hier schien eine maximale Reduktionswirkung bei dem Volumenverhältnis 1:1 zu konstatieren zu sein, denn es ergab sich in der Nähe dieses Konzentrationsverhältnisses folgendes:

Versuch Nr. 182. Das Gemenge von 3 ccm SeO_2 und 2 ccm N_2H_5Cl ist nach 20 Minuten rosa und von rötlicher Fluoreszenz, nach 1 Stunde karmesinrot und fluoresziert stark rot, nach 5 1/2 Stunden blaustichig rot und hat dann wenig rote Flocken von Selen abgeschieden.

Versuch Nr. 183. Eine Mischung von 2,5 ccm SeO_2 und 2,5 ccm N_2H_5Cl verhält sich bis zu 1 Stunde genau wie die bei Versuch Nr. 182 verwandte. Nach 5 1/2 Stunden ist die Flüssigkeit blaustichig rot, fluoresziert rot und hat sehr viel rotes Selen abgesondert.

Versuch Nr. 184. Als 2 ccm SeO_2 und 3 ccm N_2H_5Cl miteinander vermischt wurden, vollzog sich die Reaktion genau wie bei bei Versuch Nr. 182. Auch hier war die Menge des nach 5 1/2 Stunden ausgefallenen flockigen Selens nur gering.

Auch unter den hier gewählten Versuchsbedingungen war die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu Ende gegangen, denn beim Erhitzen der Filtrate konnte wieder eine neubeginnende Reduktion konstatiert werden. Interessant war hierbei, daß die nunmehr in der Hitze gebildeten dispersen Systeme sich als weit beständiger erwiesen, als die bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten.

In der nun folgenden dritten Versuchsreihe kamen eine 1,39prozentige Lösung von Selendioxyd und eine aus Kahlbaum'schem Hydraziniumchlorid bereitete Reduktionsflüssigkeit 1:1000 zur Verwendung.

Hier wurden folgende Mischungen angesetzt:

Versuch Nr.	187	188	189	190	191	192	193	194
ccm SeO_2	4,9	4,5	4	3	2	1	0,5	0,1
ccm N_2H_5Cl	0,1	0,5	1	2	3	4	4,5	4,9

Nach 32 Stunden hatte sich aus allen diesen Flüssigkeiten Selen in roten Flocken ausgeschieden. Die grobdispersen Systeme erschienen in der Durchsicht blaustichig hellrot und wiesen in der Aufsicht nur schwache Fluoreszenz auf.

Beim Erhitzen entstand nun schon bei relativ niederer Temperatur unter vollständiger Ausflockung schwarzes Selen und dann trat bei stärkerem Erhitzen plötzlich wieder Rotfärbung auf, die bei manchen Proben trotz andauernden Kochens sich hartnäckig erhielt. Schließlich ergab sich folgendes:

Versuch Nr.	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht	Abscheidung von Selen
187	farblos	rötlichgelb	—
188	sehr schwach hellrosa	rosa	sehr wenig, schwarz
189	hellrosa	rosa	wenig, schwarz
190	rosa	rot	wenig, schwarz
191 192 193	trübe rot, geht schnell über blaurot in blauschwarz über	anfänglich stark rot	ziemlich viel, schwarz
194	rosa	rot	schwarz

Beim Filtrieren blieben die ausgeschiedenen schwarzen Teilchen natürlich am Papier liegen, doch die Sole liefen glatt durch und ließen erst bei mehrmaliger Wiederholung der Filtration einen geringen roten Beschlag auf dem Filter zurück.

Ganz auffallender Weise passierten auch die blauschwarzen Sole zunächst das Papier, ohne vollständig zu koagulieren, so daß man schon zu hoffen wagte, ein blauschwarzes disperses System von einiger Beständigkeit gewinnen zu können. Die Flüssigkeiten vertrugen indessen das notwendige mehrmalige Filtrieren gar nicht und waren bald farblos geworden.

Die Erscheinungen, die wir weiter an diesen Systemen noch beobachteten, sind folgende:

Versuch Nr.	Nach der letzten Filtration		Nach weiteren 18 Stunden		Nach $3^1/_2$ Tagen	
	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht
188	sehr schwach hellrosa	hellrosa	farblos	rosa	farblos	hellrosa
189	hellrosa	hellrosa	farblos	rosa	farblos	hellrosa
190	rosa	rosa	hellrosa	trübe rosa	farblos	hellrosa
191	farblos	—	farblos	hellrosa	farblos	hellrosa
192	farblos	—	rosa	trübe hellrot	hellrosa	hellrosa
193	farblos	—	rosa	trübe hellrot	hellrosa	hellrosa
194	hellrosa	hellrosa	hellrosa	trübe rosa	hellrosa	hellrosa

Bei dem vom Versuche Nr. 192 herstammenden Sole hatte sich nach den 18 Stunden rotes Selen als Bodensatz ausgeschieden.

In der vierten Versuchsreihe endlich wurden eine 1,39 prozentige Lösung von Selendioxyd und eine 1,31 prozentige Lösung von

Kahlbaum'schen Hydraziniumchlorid benutzt und folgende Ergebnisse beobachtet:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	N_2H_5Cl ccm	Zeit Minuten	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht
195	3	6,8	0,2	10	farblos	—
196	3	6,5	0,5	10	farblos	hell grüngelb
197	3	6	1	10	farblos	hellgrün
198	3	5	2	10	gelb	hell rötlichgrün
199	3	4	3	10	gelb	rosa
200	3	3	4	10	rosa	hell rotbraun
201	3	2	5	10	rosa	rotbraun
202	3	1	6	10	rosa	rotbraun
203	3	—	7	10	rosa	rotbraun

Nach 23 Stunden hat sich bei allen Mischungen, an den Gefäßwandungen festhaftend, rotes Selen abgeschieden, dessen Menge mit zunehmender Konzentration an Hydraziniumchlorid wächst; auch sind viele Flocken von Selen in den Flüssigkeiten suspendiert und als Bodensatz abgesondert. Nach dem Filtrieren zeigen alle Flüssigkeiten in der Durchsicht nur schwach rötlichgelbe Färbung und in der Aufsicht nur schwache rötliche Fluoreszenz.

Eine maximale Reduktionswirkung, deren Auftreten nach den ersten Versuchen wahrscheinlich war, wird also tatsächlich nicht beobachtet.

G. Die Einwirkung von Hydraziniumsulfat auf selenige Säure.

Da bekanntlich Hydraziniumsulfat wegen seiner energischen reduzierenden Eigenschaften in der analytischen Chemie bereits Eingang gefunden hat, haben wir es in kolloidchemischer Beziehung ebenfalls näher untersucht.

Zur Verwendung gelangten eine 1,39 prozentige Lösung von Selendioxyd und eine 1,63 prozentige Lösung von Kahlbaum'schem Hydraziniumsulfat.

Es zeigte sich, daß die Reduktionsgeschwindigkeit des Sulfats ebenfalls ziemlich groß ist, und daß die Reaktion unter geeigneten Bedingungen zu blaustichig roten Hydrosolen führt, die ziemlich schnell zu koagulieren beginnen. U. a. wurde folgendes beobachtet:

Versuch Nr. 204. Das Gemenge aus 4,5 ccm SeO_2 und 0,5 ccm $N_2H_6SO_4$ ist nach 5 Minuten trübe rötlichgelb, nach 20 Minuten trübe blaustichig rosa, nach 1 3/4 Stunden blaustichig rot und hat dann bereits rotes flockiges Selen ausgeschieden. Nach 20 Stunden ist die Flüssigkeit unter vermehrter Abscheidung von Selen hellrosa geworden.

Versuch Nr. 205. Bei einem Mischungsverhältnis von 4 ccm SeO_2 und 2 ccm $N_2H_6SO_4$ ist die Lösung nach 5 Minuten trübe rosa, nach 20 Minuten trübe blaustichig rot, hat nach 1 3/4 Stunden schon ziemlich viel Selen abgeschieden und ist nach 20 Stunden nur noch hellrosa.

Versuch Nr. 206. 3 ccm SeO_2 und 2 ccm $N_2H_6SO_4$ reagieren miteinander so, daß nach 5 Minuten eine trübe hellrote, nach 20 Minuten eine trübe rote, nach 1 3/4 Stunden eine blaustichig rote Lösung vorliegt, die nun reichlich Selen abgeschieden hat und nach 20 Stunden hellrosa geworden ist.

Versuch Nr. 207. Die Mischung von 2,5 ccm SeO_2 und 2,5 ccm $N_2H_6SO_4$ ist nach 5 Minuten trübe hellrot, nach 20 Minuten trübe dunkelrot, nach 1 3/4 Stunden unter reichlicher Selenabscheidung blaustichig rot und nach 20 Stunden hellrosa.

Versuch Nr. 208. Als 2 ccm SeO_2 und 3 ccm $N_2H_6SO_4$ miteinander vermischt wurden, war die Flüssigkeit nach 5 Minuten trübe rotbraun und verhielt sich dann ganz so weiter, wie die von Versuch Nr. 207.

Versuch Nr. 210. Ein Zusatz von 4 ccm $N_2H_6SO_4$ zu 1 ccm SeO_2 bewirkte, daß das Gemisch nach 5 Minuten trübe rosa, nach 20 Minuten trübe hellrot, nach 1 3/4 Stunden bei reichlich ausgefallenem Selen blaustichig rot und nach 20 Stunden hellrosa war.

Versuch Nr. 212. Das Gemenge von 0,1 ccm SeO_2 und 4,9 ccm $N_2H_6SO_4$ erscheint nach 5 Minuten trübe gelb, nach 20 Minuten trübe rosa, nach 1 3/4 Stunden trübe rot und hat nach 20 Stunden unter Hellrosafärbung reichlich rotes Selen abgesondert.

Auch in größerer Verdünnung — die Selendioxydlösung wurde vor dem Zusatze des Hydraziniumsulfats mit abgemessenen Mengen von Wasser verdünnt — war relativ bald starke Koagulation der dispersen Systeme zu bemerken.

Versuch Nr. 213. Bei einem Mischungsverhältnis von 3 ccm SeO_2, 6,8 ccm H_2O und 0,2 ccm $N_2H_6SO_4$ war die Lösung nach 5 Minuten noch farblos, nach 15 Minuten hellgelb, nach 1 3/4 Stunden trübe gelb und nach 20 Stunden unter reichlicher Selenabscheidung hellrosa.

Versuch Nr. 216. 3 ccm SeO_2, 5 ccm H_2O und 2 ccm $N_2H_6SO_4$ reagierten so miteinander, daß die Flüssigkeit nach 5 Minuten rosa, nach 15 Minuten hellrot und nach 20 Stunden trübe rosa erschien, während viel rotes Selen ausgefallen war.

Versuch Nr. 218. Das Gemenge von 3 ccm SeO_2, 3 ccm H_2O und 4 ccm $N_2H_6SO_4$ ist nach 5 Minuten rosa, nach 15 Minuten rot, hat nach 1 3/4 Stunden rote Flocken von Selen abgesondert und ist nach 20 Stunden unter Vermehrung des Niederschlages rosa geworden.

Was die Selenausscheidung anlangt, so konnte festgestellt werden, daß die Mengen mit wachsendem Gehalte der Reaktionsgemische an Hydraziniumsulfat zunehmen, daß also auch hier keine maximale Reduktionswirkung nachzuweisen ist. Beim Erhitzen der nach vier Tagen filtrierten Flüssigkeiten, die vollkommen farblos waren und nur teilweise eine ganz schwache Fluoreszenz aufwiesen, zeigte es sich, daß die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur wohl sehr weit vorgeschritten aber doch nicht ganz vollständig verlaufen war. Nach dem Aufkochen wiesen z. B. einige Filtrate folgende Eigenschaften auf:

Filtrat von Versuch Nr.	Ursprünglich angewandt SeO_2 ccm	Ursprünglich angewandt $N_2H_6SO_4$ ccm	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht
204	4,5	0,5	sehr schwach rosa	gelblichrosa
205	4	1	blaustichig rosa	rosa
206	3	2	blaustichig rosa	hellrot
207	2,5	2,5	blaustichig hellrot	rot
208	2	3	blaustichig rot	bläulichrot
209	1,5	3,5	blaustichig rot	bläulichrot
210	1	4	blaustichig hellrot	bläulichrot
211	0,5	4,5	rotgelb	ockergelb
212	0,1	4,9	bläulichrosa	rosa

Alle diese unter E bis G mitgeteilten Resultate zwangen dazu,

H. Die Möglichkeit einer quantitativen Reduktion wässeriger Lösungen von seleniger Säure durch Hydrazin und seine Salze bei gewöhnlicher Temperatur,

besonders zu untersuchen. Es wurden daher die folgenden Versuche angestellt:

1. Hydrazinhydrat. Man bereitete unter Verwendung einer 1,39 prozentigen Lösung von Selendioxyd und einer Hydrazinhydratlösung 1:1000 Mischung folgender Art:

Versuch Nr.	222	223	224	225	226	227	228
SeO_2 ccm	2	2	2	2	2	2	2
H_2O ccm	6	4	2	—	—	—	—
N_2H_4 ccm	2	4	6	8	10	12	15

und beobachtete ihr Verhalten längere Zeit hindurch.

Nach 5 Minuten waren die Systeme mit niederer Hydrazinkonzentration in der Durchsicht noch farblos, die mit höherer Hydrazinkonzentration hellgelb, nach 25 Minuten waren sie farblos bzw. hell rotgelb und nach 4 1/2 Stunden waren sie alle trübe rosa geworden und hatten von Versuch Nr. 225 ab rote Flocken von Selen abgeschieden. Die Gemische wurden, damit der Reduktionsvorgang möglichst beendet werden konnte, noch weitere vier Tage sich selbst überlassen, dann aufgeschüttelt und von dem in allen Fällen reichlich abgeschiedenen roten Selen durch Filtration befreit. Trotzdem die Filtrate in der Durchsicht vollkommen farblos waren, hatten die verschiedenen Hydrazinmengen, die man angewandt hatte, in keinem Falle genügt, um vollständige Reduktion zu bewirken. Beim Erhitzen erfolgte bei allen Filtraten sogleich wieder Rosafärbung der Flüssigkeiten und nach kurzem Stehen waren alle Systeme rot bis dunkelrot gefärbt. Nach dem vollständigen Erkalten schieden sie auch noch allmählich rote Flocken von Selen aus.

2. Hydraziniumchlorid. Die Reaktionsgemische, die unter Verwendung einer 1,39 prozentigen Lösung von Selendioxyd und einer 1,31 prozentigen Lösung von Kahlbaum'schem Hydraziniumchlorid in den folgenden Verhältnissen:

Versuch Nr.	229	230	231	232	233	234	235
SeO_2 ccm	2	2	2	2	2	2	2
H_2O ccm	6	4	2	—	—	—	—
N_2H_5Cl ccm	2	4	6	8	10	12	15

bereitet wurden, verhielten sich so, daß die Gemenge mit niederer Hydraziniumchloridkonzentration nach 5 Minuten ockergelb, nach 25 Minuten rosa, die mit höherer Konzentration an Hydraziniumchlorid nach 5 Minuten rotbraun, nach 25 Minuten blaustichig dunkelrot in der Durchsicht geworden waren. Nach 4 1/2 Stunden lagen in allen Fällen hellrote Flüssigkeiten vor, während reichlich rotes flockiges Selen ausgefallen war. Nach abermals weiteren vier Tagen wurde aufgeschüttelt und filtriert. Die Filtrate waren alle vollkommen farblos, und beim Erhitzen zeigte es sich, daß die Reduktion wirklich sehr weit vor-

geschritten war. Zwar war bei Versuch Nr. 229 und 230 nicht ganz vollständige Reduktion eingetreten, denn die Filtrate färbten sich beim Erhitzen rosa, wurden dann beim Stehen auch rot und setzten noch etwas Selen ab. Die Filtrate, die von den übrigen Versuchsflüssigkeiten erhalten wurden, blieben aber beim Kochen absolut farblos in der Durchsicht und zeigten auch — mit Ausnahme des Filtrates von Versuch Nr. 231, das äußerst geringe Fluoreszenz aufwies — keine Spur eines Schimmers in der Aufsicht.

Durch diese Versuchsreihe wurde also erwiesen, daß wässerige Lösungen von seleniger Säure durch solche von Hydraziniumchlorid ohne weiteren Zusatz von Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ zu Selen reduziert werden. Voraussetzung hierfür ist, daß das Reduktionsmittel in erheblichem Ueberschusse vorhanden ist.

Es wäre interessant gewesen, zu erforschen, welchen Einfluß dabei die Konzentration der selenigen Säure ausübt. Doch lag das nicht im Rahmen der vorliegenden Untersuchung, die überhaupt schon einen viel größeren Umfang angenommen hatte, als anfänglich beabsichtigt war.

3. Hydraziniumsulfat. Unter Verwendung einer 1,39 prozentigen Lösung von Selendioxyd und einer 1,63 prozentigen Lösung von Kahlbaum'schem Hydraziniumsulfat wurden die folgenden Mischungen untersucht:

Versuch Nr.	236	237	238	239	240	241	242
SeO_2 ccm	2	2	2	2	2	2	2
H_2O ccm	6	4	2	—	—	—	—
$N_2H_6SO_4$ ccm	2	4	6	8	10	12	15

Die Gemenge mit geringem Gehalte an Reduktionsmittel waren nach 5 Minuten hellgelb, nach 25 Minuten ockergelb, die mit höherer Hydraziniumsulfatkonzentration nach 5 Minuten ockergelb, nach 25 Minuten rotbraun. Nach Verlauf von 4 1/2 Stunden waren alle Systeme in der Durchsicht rot und hatten reichlich rotes flockiges Selen abgesondert. Man ließ sie wiederum vier Tage stehen, schüttelte dann auf und filtrierte.

Es ergab sich, daß die Reduktion bei weitem nicht so stark vorgeschritten war wie beim Hydraziniumchlorid. Das Filtrat vom Versuch Nr. 236 war hellgelb und fluoreszierte rosa, das vom Versuch Nr. 237 war zwar farblos, fluoreszierte jedoch deutlich gelb. Beim Erhitzen der Filtrate wurde folgendes beobachtet:

Filtrat von Versuch Nr.	Farbe in der Duchsicht
236	blaustichig dunkelrot
237	rot
288	rosa
239	hellgelb
240	schwach hellgelb
241	sehr schwach hellgelb
242	farblos

Es erscheint also auch eine quantitative Reduktion der selenigen Säure durch Hydraziniumsulfat ohne Zusatz von Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur möglich, doch ist dazu ein weit größerer Ueberschuß des Reduktionsmittels anzuwenden, als im Falle des Hydraziniumchlorids.

I. Vergleichende Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Reduktionswirkung von schwefliger Säure, Hydrazin und seinen Salzen auf verdünnte wässerige Lösungen von seleniger Säure.

Nachdem schon unter D festgestellt worden war, daß Natriumhydrosulfit von den gewählten Reduktionsmitteln mit der größten Geschwindigkeit auf verdünnte wässerige Lösungen von Selendioxyd einwirkt, war es für die weiteren Versuche, die wir angestellt haben, wünschenswert, auch die Geschwindigkeit der Reduktionswirkung im Falle der anderen Reduktionsmittel zu kennen. Wir haben deshalb die Reduktionsgeschwindigkeit durch vergleichende Untersuchungen einfacher Art festzustellen gesucht, indem wir je 2 ccm einer 1,39-prozentigen Lösung von seleniger Säure mit einer entsprechenden Menge Wasser vermischten und dann das Reduktionsmittel — zur Verwendung kamen eine 0,564 prozentige wässerige Lösung von Schwefeldioxyd, eine Hydrazinhydratlösung 1 : 1000, eine 1,31 prozentige Lösung von Kahlbaum'schem Hydraziniumchlorid und eine 1,63-prozentige Lösung von Kahlbaum'schem Hydraziniumsulfat — möglichst schnell hinzugaben. Unter diesen Bedingungen wurde bei gewöhnlicher Temperatur folgendes beobachtet (siehe Tabelle S. 441).

Die Reduktion setzt also bei Hydraziniumchlorid und schwefliger Säure am schnellsten ein, dann folgt Hydraziniumsulfat und zuletzt Hydrazinhydrat. Die Bildung von Selen schreitet weiter sehr schnell bei Verwendung von Hydraziniumchlorid fort, wo in kürzester Zeit das charakteristische rote Hydrosol gebildet wird. Langsamer schon

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	Reduktionsmittel ccm	Farbe in der Durchsicht nach 5 Minuten	10 Minuten	15 Minuten	30 Minuten	60 Minuten
				1. Schweflige Säure.				
243	2	7	1	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
244	2	5	3	hellgelb	hellgelb	hellgelb	schwachgelb	schwachgelb
245	2	4	4	hell grünlichgelb	hell grünlichgelb	hell grünlichgelb	hell grünlichgelb	grüngelb
246	2	3	5			gelb	rötlichgelb	ockergelb
247	2	2,5	5,5		grünlichgelb	rötlichgelb	gelblichrot	rotbraun
248	2	2,3	5,7					
249	2	2	6					bräunlichrot
250	2	1,5	6,5				rötlichgelb	ockergelb
251	2	—	8			grüngelb	grüngelb	grüngelb
				2. Hydrazinhydrat.				
252	2	7	1	farblos	farblos	farblos	farblos	sehr hellrosa
253	2	5	3			schwach rötlichgelb	sehr hellrosa	hellrosa
254	2	3	5		schwach rötlichgelb		sehr hell gelblichrosa	rosa
255	2	1	7					
256	2	—	8	schwach rötlichgelb	hell rötlichgelb	hell rötlichgelb	hell gelblichrosa	
				3. Hydraziniumchlorid.				
257	2	6	2	hell rötlichgelb	rötlichgelb	rosa	rosa	dunkelrosa
258	2	4	4		gelbrot	hellrot	hell blaustichig rot	blaustichig rot
259	2	2	6	gelbrot	rot	dunkelrot	dunkel-blaustichig rot	
260	2	—	8					
				4. Hydraziniumsulfat.				
261	2	6	2	schwach rötlichgelb	hell rötlichgelb	rosa	rosa	dunkelrosa
262	2	4	4		rötlichgelb	dunkelrosa	dunkelrosa	hellrot
263	2	2	6			gelblichrot	hellrot	rot
264	2	—	8				rot	

geht die weitere Wirkung bei Anwesenheit von Hydraziniumsulfat vor sich, wo zunächst nur rötlichgelbe disperse Systeme entstehen, deren Farbe allmählich in rot übergeht. Dann folgt schweflige Säure, bei deren Verwendung anfangs grünstichgelbe Hydrosole sich bilden, deren Farbe nur selten über ein reines dunkles Gelb hinausgeht. Am langsamsten endlich vollzog sich die Reduktion in Gegenwart von Hydrazinhydrat, das ja allerdings auch in der geringsten Konzentration zur Verwendung gelangte, und das unter den von uns eingehaltenen Bedingungen keine dunkleren als rosafarbige disperse Systeme zu liefern imstande war.

II. Die bei den untersuchten Reduktionsprozessen entstehenden reversiblen Sole.

Nachdem bisher lediglich die Wirkung der verschiedenen Reduktionsmittel auf wässerige Lösungen von seleniger Säure studiert worden war, sind nunmehr auch die bei den einzelnen Reaktionen entstehenden Niederschläge auf ihre Fähigkeit, kolloide Lösungen zu bilden, untersucht worden.

A. Die mittels schwefliger Säure erhaltenen Systeme.

Zu den Versuchen dienten wiederum eine 1,39 prozentige wässerige Lösung von seleniger Säure und eine 0,564 prozentige wässerige Lösung von Schwefeldioxyd, von denen man bestimmte Mengen mit einander vermischte und, um die Reduktion möglichst weit vor sich gehen zu lassen, 43 Stunden sich selbst überließ.

Nach dieser Zeit wurde bei der ersten Versuchsreihe folgendes beobachtet:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	SO_2 ccm	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht	Abscheidung von rotem Selen
265	5	0,05	bläulich	rötlich	—
266	5	0,15	bläulich	rot	—
267	4,5	0,5	bläulichgrün	—	sehr wenig
268	4	1	blau	—	wenig
269	3	2	grünblau	—	wenig
270	2,5	2,5	grüngelb	—	stärker
271	2	3	grüngelb	—	stärker
272	1,5	3,5	grüngelb	—	sehr stark
273	1	4	grüngelb	—	stärker
274	0,5	4,5	unverändert		
275	0,1	5	unverändert		

Als alle Mischungen aufgeschüttelt wurden, erschienen sie als homogene Suspensionen von ungleich intensiver roter Färbung, deren Stärke in der Reihe 272 → 271 → 270 → 269 → 268 → 273 → 267 → 266 → 265 abnahm, doch koagulierten sie schon nach kurzer Zeit — etwa in ¹/₄ Stunde — wieder weitgehend. Die über den Niederschlägen stehenden elektrolythaltigen Flüssigkeiten wurden vorsichtig abgegossen und durch reines Wasser ersetzt, mit dem aufgeschüttelt die Rückstände rote disperse Systeme bildeten. Die Intensität der Rotfärbung war auch hier verschieden: am stärksten rot war das von Versuch Nr. 271 herrührende Sol; dann folgten der Reihe nach schwächere Intensität aufweisend die Sole von den Versuchen Nr. 270, 272, 269, 268, 273 und 267.

Die so gewonnenen dispersen Systeme erwiesen sich als sehr beständig: Sie sind leicht filtrierbar, lassen dabei nur einen sehr geringen roten Rückstand auf dem Papiere zurück und können über freier Flamme bis zur Trockene verdampft werden, ohne auszuflocken; Die Rückstände wurden in Spuren wieder von Wasser zu kolloiden Lösungen aufgenommen. Nach etwa 20 stündigem Stehen beginnen die Sole sich abzusetzen, doch geht der Prozeß sehr langsam vor sich; die Systeme lassen sich durch Aufschütteln immer wieder in unveränderter Form herstellen und bleiben immer noch ohne Rückstand filtrierbar.

In der zweiten Versuchsreihe wurden nach 43 Stunden folgende Erscheinungen konstatiert:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	SO_2 ccm	Farbe in der Durchsicht	Abscheidung von rotem Selen
276	4,6	0,4	hell gelbrot	sehr wenig
277	4	1	hell gelbrot	sehr wenig
278	3	2	hell grünlichrot	wenig
279	2,5	2,5	hell grünlichrot	stärker
280	2,2	2,8	hell grünlichrot	stärker
281	2	3	dunkelrot	stark
282	1,8	3,2	dunkelrot	stark
283	1,5	3,5	dunkelrot	stark
284	1,2	3,8	hell blaurot	sehr stark
285	1	4	hell blaugrün	sehr stark
286	0,7	4,3	unverändert	
287	0,3	4,7	unverändert	

Wieder wurden die elektrolythaltigen Flüssigkeiten abgegossen und das abgeschiedene Selen mit 5 ccm destilliertem Wasser kräftig

durchgeschüttelt. So erhielt man wieder disperse Systeme mit den folgenden Farben in der Durchsicht:

Von Versuch Nr.	Farbe in der Durchsicht	Von Versuch Nr.	Farbe in der Durchsicht
276	schwach blaustichig hellrosa	281	rot
277	schwach blaustichig hellrosa	282	rot
278	schwach blaustichig hellrosa	283	rot
279	wenig blaustichig hellrot	284	bläulichrot
280	blaustichig hellrot	285	sehr hell bläulichrosa

Alle diese Systeme filtrieren sehr leicht und lassen auf dem Papier nur einen geringen Rückstand von rotem Selen zurück. Wir beobachteten nach dem Filtrieren der Hydrosole folgende Farbenerscheinungen in der Durchsicht:

Von Versuch Nr.	Farbe in der Durchsicht	Von Versuch Nr.	Farbe in der Durchsicht
276	sehr schwach blaustichig hellrosa	281	trübe rot
277	schwach blaustichig hellrosa	282	trübe rot
278	schwach blaustichig rosa	283	trübe rot
279	blaustichig hellrot	284	hellblaustichig rot
280	blaustichig hellrot	285	hellbläulich

Im allgemeinen stimmten die Resultate beider Versuchsreihen mit einander überein: Das durch Reduktion von seleniger Säure mit schwefliger Säure entstehende System ist reversibel — solange es nicht bei höherer Temperatur getrocknet ist, denn beim Eindampfen der Hydrosole über freier Flamme verliert der verbleibende Rückstand die Eigenschaften, sich im Wasser wieder zu kolloider Lösung zu verteilen, während die bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedenen flockigen Niederschläge nach Entfernung der elektrolythaltigen Flüssigkeiten von reinem Wasser schnell zu recht beständigen dispersen Systemen aufgenommen werden.

Weitere Versuche zeigten, daß es relativ leicht gelingt, aus den bei der Reduktion wässeriger Lösungen von seleniger Säure mit solchen von Schwefeldioxyd entstehenden dispersen Systemen ein

festes Sol zu gewinnen, wenn man, wie u. a. die Beschreibung des folgenden Versuches zeigt, die Flüssigkeit nur vorsichtig behandelt und im Exsikkator in der Luftleere langsam eindunstet.

Versuch Nr. 291. 2 ccm einer wässerigen, 11,12 prozentigen Lösung von Selendioxyd wurden mit 40 ccm einer wässerigen 0,564-prozentigen Lösung von Schwefeldioxyd 17 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch hatte sich nach dieser Zeit in eine trübe rote Flüssigkeit verwandelt und wurde nach dem Aufschütteln sechs Tage lang in Pergamentpapierschläuchen, die längere Zeit ausgewässert worden waren, gegen reines Wasser dialysiert. Das disperse System ist während der ausgiebigen Dialyse keineswegs vollkommen beständig, sondern sedimentiert teilweise. Es zeigt nach dem Dialysieren die typische trübe rote Farbe von kolloidem Selen in der Durchsicht und läßt beim Filtrieren einen geringen roten Rückstand auf dem Papier zurück. Läßt man das Filtrat ruhig stehen, so teilt es sich recht langsam in zwei Schichten: Der obere Teil der Flüssigkeit ist vollkommen klar und farblos, und unten lagert das konzentrierte trübrote flüssige Hydrosol. Man goß die farblose Flüssigkeit vorsichtig ab und bewahrte das trübe rote Hydrosol 40 Tage im luftleer gepumpten Exsikkator auf, wobei es vollständig zur Trockene eindunstete. Behandelt man jetzt den trockenen roten Rückstand mit Wasser, so geht zunächst nur ein ganz geringer Teil davon in Lösung und zwar mit grüngelber Farbe in der Durchsicht und mit schwach rötlicher Fluoreszenz in der Aufsicht. Die Flüssigkeit entspricht in Durchsicht und Aufsicht durchaus den verdünnten dispersen Systemen, die man bei der Koagulation der in der Kälte bereiteten roten Hydrosole nach bestimmter Zeit im oberen Teile der Gefäße vorfindet. Ein weiterer und größerer Teil der eingedunsteten Masse läßt sich kolloid in Lösung bringen, wenn man den Rückstand mit wenig Wasser verreibt. Man erhält zunächst einen dicken roten Brei, der mit Wasser verdünnt das bekannte trübe rote Hydrosol liefert. Etwas rotes Selen setzt sich allerdings sogleich wieder ab, der übrige Teil des Hydrosols geht aber beim Filtrieren, fast ohne einen Rückstand zu hinterlassen, durch das Papier hindurch. Eine Probe des Filtrats wurde in Glas eingeschmolzen aufbewahrt; sie war nach 17 Tagen ziemlich weitgehend koaguliert, doch ließ sich der rote Bodensatz in der darüber stehenden hell gelbroten Flüssigkeit immer noch teilweise beim Aufschütteln wieder zu einem dunkel gelblichroten dispersen Systeme verteilen.

B. Die mittels primärem Natriumsulfit erhaltenen Systeme.

Die zur Verwendung kommenden Flüssigkeiten waren eine 1,112 prozentige wässerige Lösung von Selendioxyd und eine Reduktionsflüssigkeit mit einem Gehalte von 2,287 g $NaHSO_3$ in 100 ccm.

In der ersten Versuchsreihe beobachtete man nach 6 Tagen folgendes:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	$NaHSO_3$ ccm	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Durchsicht	Abscheidung von rotem Selen
295	2	3,5	0,5	schwach hellrosa	—	wenig
296	2	3	1	hellgrün	gelblichrosa	stärker
297	2	2,5	1,5	hellgrün	rötlichgelb	stark
298	2	2	2	grün	rötlichgrün	sehr stark
299	2	1,5	2,5	grün	rötlichgrün	sehr stark
300	2	1	3	grün	rötlichgrün	sehr stark
301	2	0,5	3,5	grün	grünlichrosa	wenig
302	2	—	4	grün	grün	wenig

Als die über dem Selen stehenden elektrolythaltigen Flüssigkeiten durch reines Wasser ersetzt wurden, gingen die Rückstände alle fast vollkommen wieder kolloid in Lösung. Die entstandenen dispersen Systeme waren in den beiden ersten Fällen hell blaustichig rosa und von hellroter Fluoreszenz, in den vier nächsten Fällen blaurot und von roter Fluoreszenz, im siebenten Falle blaustichig rosa und von hellroter Fluoreszenz und im achten Falle hellrosa und von hell rosafarbigem Schimmer in der Aufsicht. Sie erwiesen sich jedoch als nicht sehr beständig, denn sie begannen schon nach ½ Stunde zu koagulieren und konnten auch nicht, ohne starke Zersetzung zu erleiden, durch Papier filtriert werden. Bei den Dialysierversuchen waren sie nach 10 Tagen schon fast vollständig zugrunde gegangen; auch die vorher dunkelsten erschienen in der Durchsicht nur noch äußerst schwach blaustichig rosa und zeigten in der Aufsicht nur noch äußerst geringe rötlichblaue Fluoreszenz.

In einer zweiten Versuchsreihe, in der die beiden Flüssigkeiten ohne Zusatz von Wasser vermischt wurden, ergab sich nach 6 Tagen folgendes Verhalten:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	$NaHSO_3$ ccm	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht	Abscheidung von rotem Selen
303	8	2	hellgrün	rötlich	stark
304	6	4	grün	rötlichgrün	sehr stark
305	5	5	grün	rötlichgrün	sehr stark
306	4,5	5,5	grün	grünlichrot	am stärksten
307	4	6	grün	grünlichrot	sehr stark
308	2	8	farblos	schwach grünlich	—
309	1	9		unverändert	

Die Selenabscheidungen ließen sich unter der Einwirkung von reinem Wasser fast vollständig wieder kolloid in Lösung bringen. Nach dieser Behandlung der Niederschläge lagen disperse Systeme mit folgenden Eigenschaften vor:

Von Versuch Nr.	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht
303	hell blaustichig rot	rot
304	rot	dunkelrot
305	dunkelrot	dunkelrot
306	dunkelrot	dunkelrot
307	dunkel blaustichig rot	dunkelrot

Die Flüssigkeiten erwiesen sich nicht als sehr beständig. Abgesehen davon, daß sie nicht unzersetzt filtriert werden können, beginnen sie schon nach 1/2 Stunde zu koagulieren. Versucht man, kleine Proben über freier Flamme vorsichtig einzudampfen, so werden sie immer dunkler blaurot und, sobald der Trockenzustand erreicht ist, ist auch bei weitem der größte Teil in unlösliches schwarzes Selen umgewandelt. Nur an den Wandungen des Gefäßes sind noch geringe Spuren von rotem Selen zu bemerken, die sich dann auch beim Schütteln mit Wasser zum geringen Teile wieder aufnehmen lassen; wenigstens weist das abgegossene und filtrierte Wasser schwach rosafarbige Fluoreszenz in der Aufsicht auf. Durch dieses Verhalten beim Erhitzen unterscheiden sich also die hier entstehenden dispersen Systeme sehr scharf und weitgehend von den durch Reduktion mit schwefliger Säure erhaltenen. Sie gehen auch bei der Dialyse schon nach kurzer Zeit regelrecht zugrunde.

C. Die mittels primärem Ammoniumsulfit erhaltenen Systeme.

Hier kamen eine 1,112 prozentige Lösung von Selendioxyd und eine Reduktionsflüssigkeit mit einem Gehalte von 0,894 g NH_4HSO_3 in 100 ccm zur Verwendung. Nach 6 Tagen wurde in der ersten Versuchsreihe folgendes beobachtet:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	NH_4HSO_3 ccm	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht	Abscheidung von rotem Selen
310	8	2	hellgrün	hell grünlichrosa	wenig
311	6	4	grün	hell rötlichgrün	stärker
312	5	5	grün	hell rötlichgrün	stark
313	4,5	5,5	grün	hell rötlichgrün	stark
314	4	6	grün	hell rötlichgrün	sehr stark
315	2	8	farblos	hellgrün	—
316	1	9		unverändert	

Gießt man die über den Selenausscheidungen stehenden Flüssigkeiten ab und schüttelt man dann die Rückstände mit reinem Wasser durch, so erhält man Hydrosole, die in der Durchsicht blaurot sind und in der Aufsicht blaustichig rot fluoreszieren. Sie waren nach 18½ Stunden vollkommen koaguliert, doch ging nach dem Aufschütteln das Selen wieder, ohne einen nennenswerten Rückstand zu hinterlassen, glatt mit durch das Filter. Im Laufe der Dialyse gehen sie unter starker Aufhellung der Durchsichtsfarbe sehr weit zugrunde.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Lösung der selenigen Säure erst noch mit gemessenen Mengen von Wasser versetzt, ehe man das Reduktionsmittel zugab, und unter diesen Bedingungen wurden nach 6 Tagen folgende Beobachtungen gemacht:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	NH_4HSO_3 ccm	Farbe in der Durchsicht	Abscheidung von rotem Selen
317	2	3,5	0,5	sehr hellrötlich	wenig
318	2	3	1	hellrötlich	wenig
319	2	2,5	1,5	hell rötlichgrün	stärker
320	2	2	2	hellgrün	ziemlich stark
321	2	1,5	2,5	hellgrün	ziemlich stark
322	2	1	3	hell gelbgrün	stark
323	2	0,5	3,5	hell gelbgrün	sehr stark
324	2	—	4	hell gelbgrün	sehr stark

Schüttelte man die nach dem Abgießen der elektrolythaltigen Flüssigkeiten hinterbleibenden Niederschläge mit Wasser auf, so erhielt man wiederum Hydrosole und zwar:

Von Versuch Nr.	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht
317	sehr hellrosa	rosa
318	hellrosa	hellrot
319	hell bläulichrosa	hellrot
320	bläulichrot	hellrot
321	bläulichrot	hellrot
322	bläulichrot	hellrot
323	bläulichrot	bläulichrot
324	bläulichrot	bläulichrot

Sie wiesen sonst die gleichen Eigenschaften auf, wie die in der ersten Versuchsreihe gewonnen dispersen Systeme.

Vergleicht man nun die Reversibilität der mittels primärem Natrium- und Ammoniumsulfit erhaltenen Systeme, so erkennt man, daß die ersteren viel leichter wieder kolloide Lösungen liefern, während die letzteren haltbarer sind.

D. Die mittels Natriumhydrosulfit erhaltenen Systeme.

Zur Verwendung kamen eine 1,112 prozentige Lösung von Selendioxyd und eine 3,49 prozentige Lösung von Natriumhydrosulfit.

In der ersten Versuchsreihe ergab sich nach 2 Tagen:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	$Na_2S_2O_4$ ccm	Farbe in der Durchsicht	Abscheidung von rotem Selen
325	6	0,2	trübe rotgelb	—
326	5,5	0,5	trübe gelblichrot	wenig
327	5	1	gelblichrot	stärker
328	4	2	rötlichgelb	stark
329	3	3	farblos	stark
330	2	4	farblos	stark
331	1	5	farblos	wenig
332	0,5	5	farblos	wenig

Bei der üblichen Behandlung mit Wasser lieferten die Abscheidungen wieder Hydrosole, und zwar war das von Versuch Nr. 326 herrührende sehr trübe rötlichgelb, das nächste sehr trübe gelbrot und die übrigen trübe rot. Sie koagulierten ziemlich schnell wieder.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden der Selendioxydlösung vor dem Vermischen mit dem Reduktionsmittel erst noch Wasser hinzugegeben und unter diesen Bedingungen nach 23 Tagen folgendes beobachtet:

Versuch Nr. 333. Das Gemenge von 2 ccm SeO_2, 9,8 ccm H_2O und 0,2 ccm $Na_2S_2O_4$ hat sich in eine deutlich geschichtete Flüssigkeit verwandelt, die oben hellrot, unten rot ist. Es hat sich eine geringe Abscheidung von rotem Selen an den Gefäßwandungen und ein geringer roter Bodensatz gebildet.

Versuch Nr. 334. Bei einem Mischungsverhältnis von 2 ccm SeO_2, 9,5 ccm H_2O und 0,5 ccm $Na_2S_2O_4$ liegt ebenfalls eine deutlich geschichtete, unten rote, oben hellrote Lösung vor, die viel Selen an die Gefäßwandungen und ziemlich viel als roten Bodensatz ausgeschieden hat.

Versuch Nr. 335. 2 ccm SeO_2, 9 ccm H_2O und 1 ccm $Na_2S_2O_4$ haben wieder eine in zwei Schichten geteilte Flüssigkeit gebildet, die oben klar rot, unten trübe rot ist. Ziemlich viel rotes Selen hat sich an den Gefäßwandungen und viel als Bodensatz abgesondert.

Versuch Nr. 336. Die Flüssigkeit aus 2 ccm SeO_2, 8 ccm H_2O und 2 ccm $Na_2S_2O_4$ ist klar rötlichgelb geworden und hat recht viel rotes Selen an den Gefäßwandungen und als Niederschlag abgeschieden.

Versuch Nr. 337. 2 ccm SeO_2, 7 ccm H_2O und 3 ccm $Na_2S_2O_4$ haben eine farblose Lösung geliefert, unter der sich ein starker Bodensatz von rotem Selen befindet. An den Gefäßwandungen ist nur wenig Selen abgesondert.

Versuch Nr. 338. Das Gemenge von 2 ccm SeO_2, 5 ccm H_2O und 5 ccm $Na_2S_2O_4$ ist in eine farblose Flüssigkeit übergegangen. Das Selen hat sich vollständig zu Boden gesenkt und ist teils noch rot, teils aber schon in die schwarze Modifikation übergegangen.

Versuch Nr. 339. 2 ccm SeO_2, 3 ccm H_2O und 7 ccm $Na_2S_2O_4$ haben ebenfalls eine farblose Flüssigkeit geliefert, unter der sich ein reichlicher Niederschlag von vollkommen schwarz gewordenen Selen abgelagert hat.

Als die Niederschläge von den elektrolythaltigen Flüssigkeiten befreit und mit reinem Wasser geschüttelt worden waren, hatten sie sich wieder in Wasser verteilt. Im ersten Falle war eine blaustichig rosafarbige, rosa fluoreszierende, im zweiten, dritten und vierten Falle eine trübe rote, im fünften Falle eine blaurote, im sechsten Falle eine rötlich blauschwarze und im letzten Falle eine graue Flüssigkeit entstanden.

Die zur Koagulation erforderliche Zeit ist hier sehr verschieden. Die ersten Dispersionen sind echte Hydrosole und dementsprechend beständig; die letzten stellen aber nur ganz grobe Suspensionen dar und beginnen daher sogleich zu sedimentieren. Nach einiger Zeit lagen folgende Systeme vor:

Von Versuch Nr.	Zeit Minuten	Farbe in der Durchsicht	Fluoreszenz in der Aufsicht	Abscheidung von Selen
333	10	blaustichig rosa	rosa	sehr wenig, rot
334	10	trübe rot	—	sehr wenig, rot
335	10	trübe rot	—	sehr wenig, rot
336	10	trübe rot	—	wenig, rot
337	5	blaurot	—	stärker, rot
338	3	grau	rötlich	stark, schwarz

Beim Filtrieren erscheint bei den einzelnen Flüssigkeiten:

Von Versuch Nr.	Rückstand auf dem Filter	Farbe des Filtrats in der Durchsicht	Fluoreszenz des Filtrats in der Aufsicht
333	sehr wenig, rot	hell blaustichig rosa	hellrosa
334	wenig, rot	trübe rot	—
335	wenig, rot	trübe rot	—
336	etwas mehr, rot	trübe rot	—
337	ziemlich viel, rot	farblos	hellrosa
338	ziemlich viel, schwarz	farblos	hellrosa
339	ziemlich viel, schwarz	farblos	hellgrau

In einer dritten Versuchsreihe endlich wurde folgendes konstatiert:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	H_2O ccm	$Na_2S_2O_4$ ccm	Farbe in der Durchsicht	Abscheidung von Selen an den Gefäßwandungen	Abscheidung von Selen als Bodensatz
340	2	5,8	0,2	gelbrot	wenig, rot	wenig, rot (340–341)
341	2	5,5	0,5	rotgelb	stark dunkelrot (341–344)	
342	2	5	1	gelbrot		ziemlich viel, rot
343	2	4,5	1,5	farblos (343–348)		viel, rot (343–344)
344	2	4	2			
345	2	3	3		—	sehr viel, rot
346	2	2	4		—	sehr viel, rot
347	2	1	5		—	sehr viel, oben rot, unten schwarz
348	2	—	6		—	sehr viel, schwarz

Die von den überstehenden elektrolythaltigen Flüssigkeiten befreiten Niederschläge lassen sich mit reinem Wasser wieder aufschütteln, und zwar die ersteren nur in geringem Maße, die letzteren fast vollständig. Auch hier zeigen sich wieder große Unterschiede in der Beständigkeit.

Von Versuch Nr.	Direkt nach dem Aufschütteln Farbe in der Durchsicht	Nach 15 Minuten		Nach 18 Stunden	
		Farbe in der Durchsicht	Abscheidung von Selen	Farbe in der Durchsicht	Abscheidung von Selen
340	hell blaustichig rosa	hell blaustichig rot	—	hell blaustichig rosa	sehr wenig, rot
341	trübe rot	trübe rot	—	trübe rot	ziemlich viel, rot
342			—		
343			—		
344			—		
345	rot, grobe Suspension	blaurot	viel, rot	farblos	viel, rot
346					
347	blauschwarz, grobe Suspension	farblos	viel, schwarz		viel, schwarz
348					

Man erhält also bei der Reduktion wässeriger Lösungen von seleniger Säure mittels Natriumhydrosulfit unter bestimmten Bedingungen reversible, beständige Sole. Merkwürdigerweise stimmen die Grenzen, innerhalb welcher die Systeme beständig sind, genau mit denjenigen überein, innerhalb welcher auch die bei der Ausfällung zur Sedimentation erforderliche Zeit die längste ist. Reversible Sole wurden bis zu einem molekularem Verhältnis von 1 $SeO_2 : 2\, Na_2S_2O_4$ erhalten. Wird eine größere Menge des Reduktionsmittels angewandt, so sind die Abscheidungen wohl auch noch mit reinem Wasser aufschüttelbar, aber die Systeme sedimentieren innerhalb der kürzesten Zeit. Bemerkenswert ist, daß man hier infolge der bei einem großen Ueberschuß an Natriumhydrosulfit nach längerer Zeit eintretenden Umwandlung des ausgeschiedenen roten Selens in dessen schwarze Modifikation auch ein blauschwarzes Dispersoid erhalten kann; doch stellt dieses kein eigentliches Hydrosol mehr dar, sondern ist eine grobe Suspension, die dann auch schon nach wenigen Minuten sedimentiert.

E. Die mittels Hydrazin und seiner Salze erhaltenen Systeme.

Endlich sind auch noch die gleichen Versuche mit Hydrazinhydrat, Hydraziniumchlorid und -sulfat ausgeführt worden.

1. Hydrazinhydrat. Zu der ersten Versuchsreihe dienten eine 1,112 prozentige Lösung von Selendioxyd und eine Hydrazinhydratlösung 1 : 1000, mit deren verschiedenen Mischungen nach 24 Stunden folgendes beobachtet wurde:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	N_2H_4 ccm	Farbe in der Durchsicht	Abscheidung von rotem Selen
349	5	0,15	fast farblos	stark
350	5	1		
351	5	3	farblos	stärker
352	5	5		
353	5	10		sehr stark

Die einzelnen Proben wurden abfiltriert und das auf den kleinen Filtern verbliebene Selen mit je 5 ccm Wasser in Reagierröhren übergespült und darin mit dem Dispersionsmittel kräftig durchgeschüttelt. Dabei bildete nur die Abscheidung von Versuch Nr. 349 ein grobes Dispersoid, dessen einzelne Teilchen bei erneuter Filtration jedoch vom Papier fast vollständig zurückgehalten wurden. Das Filtrat war in der Durchsicht hellrosa und wies in der Aufsicht nur eine geringe hellrote Fluoreszenz auf. Bei den übrigen Proben entstanden nur ganz grobe Suspensionen, die in der Durchsicht blau erschienen und beim Filtrieren in Durch- und Aufsicht vollkommen klare und farblose Filtrate lieferten.

Eine zweite Versuchsreihe wurde mit einer 1,39 prozentigen Lösung von Selendioxyd angestellt, während die Reduktionsflüssigkeit von gleicher Konzentration war wie bei den ersten Versuchen. Man ließ in diesem Falle die verschiedenen Mischungen nur 7 Stunden stehen und fand dann folgendes:

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	N_2H_4 ccm	Farbe in der Durchsicht	Abscheidung von rotem Selen
354	10	0,1	hellgelb	—
355	10	0,5	hellrosa	—
356	10	1	hellrosa	sehr wenig
357	10	2	trübe rosa	—
358	10	3	dunkelrosa	wenig
359	10	4	trübe hellrot	ziemlich viel
360	10	6	trübe hellrot	ziemlich viel
361	10	8	hellrosa	sehr stark

Die Abscheidungen, in gleicher Weise wie in der ersten Versuchsreihe behandelt, lieferten Flüssigkeiten, die in der Durchsicht folgende Färbungen aufwiesen:

Von Versuch Nr.	Farbe in der Durchsicht	Von Versuch Nr.	Farbe in der Durchsicht
356	sehr hellrosa	359	rosa
357	hellrosa	360	hellrot
358	rosa	361	rot

Es zeigte sich aber, daß diese Flüssigkeiten keine wahren Hydrosole mehr waren, denn sie hielten nicht einmal eine Filtration aus, ohne vollständig zu koagulieren.

Bildung von kolloiden Lösungen findet also bei den durch Hydrazinhydrat bewirkten Selenabscheidungen nur in geringstem Maße statt und auch nur dann, wenn während der Reduktion selenige Säure ganz bedeutend im Ueberschusse vorhanden ist.

2. Hydraziniumchlorid. Die mittels einer 1,39prozentigen Lösung von Selendioxyd und einer 1,313prozentigen Lösung von Kahlbaum'schem Hydraziniumchlorid bereiteten Reaktionsgemische wurden 4½ Stunden sich selbst überlassen.

Versuch Nr.	SeO_2 ccm	N_2H_5Cl ccm	Farbe in der Durchsicht
362	4,5	0,5	hellgelb
363	4	1	rötlichgelb
364	3	2	hell rotbraun
365	2,5	2,5	karmesinrot
366	2	3	hell rotbraun
367	1,5	3,5	rötlichgelb
368	1	4	rötlichgelb
369	0,5	4,5	hellgelb
370	0,1	4,9	farblos

Mit Ausnahme von Versuch Nr. 370 hatte sich in allen Fällen reichlich — maximal in Versuch Nr. 365 — rotes flockiges Selen abgeschieden, das nun durch Filtration von der überstehenden elektrolythaltigen Flüssigkeit befreit und dann mit reinem Wasser durchgeschüttelt wurde. Es entstanden zwar grobe rote Dispersionen, aber keine echte Hydrosole, denn die Flüssigkeiten wurden beim

Filtrieren vollkommen zerstört; das gesamte Selen blieb auf dem Papier zurück und alle Filtrate waren sowohl in der Durchsicht, als auch in der Aufsicht vollkommen farblos und klar.

Es ergab sich also, daß die durch Reduktion mit Hydraziniumchlorid erzeugten Systeme vollständig irreversibel sind.

3. Hydraziniumsulfat. Auch hier wurde in keinem einzigen Falle Reversibilität der Niederschläge festgestellt.

Zusammenfassung der Resultate.

I.

1. Die Untersuchungsergebnisse von H. Schulze wurden bestätigt: Das Maximum der Reduktionswirkung bei Verwendung von schwefliger Säure tritt bei einem Molekularverhältnis von $1 SeO_2 : 2 SO_2$ auf.

2. Die Farbe der bei der Reduktion von verdünnten wässerigen Lösungen von seleniger Säure durch wässerige Lösungen von Schwefeldioxyd entstehenden dispersen Systeme neigt mit dem Vorwalten der selenigen Säure mehr gegen rotgelb, mit dem Vorwalten der schwefeligen Säure mehr gegen grün hin. Auch das nur anfängliche Vorwalten der einen oder der anderen Komponente bewirkt eine Farbenverschiebung in dem angedeuteten Sinne.

3. Bei der Reduktion wässeriger Lösungen von seleniger Säure mittels verdünnter Lösungen von primärem Natrium- und Ammoniumsulfit tritt ebenfalls ein Maximum der Reduktionswirkung auf, das bei den molekularen Verhältnissen von $1 SeO_2 : 2{,}5 - 2{,}7 NaHSO_3$, bzw. von $1 SeO_2 : 1{,}8 - 2{,}0 NH_4 HSO_3$ liegt; es stimmt also in dem letzteren Falle mit dem Maximum der Reduktionswirkung, das bei schwefliger Säure beobachtet wird, überein. Ein Zusammenhang zwischen den Schwankungen obiger Werte und den Verdünnungen ließ sich nicht feststellen.

4. Wie bei der Reduktion mit schwefliger Säure bewirkt auch im Falle des primären Natrium- und Ammoniumsulfits das Vorwalten des Reduktionsmittels ein stärkeres Hervortreten der grünen Farbtöne.

5. Bei der Reduktion wässeriger Lösungen von seleniger Säure mittels verdünnter Lösungen von Natriumhydrosulfit verläuft die Reaktion mit großer Geschwindigkeit, die mit der Menge des zugesetzten Reduktionsmittels wächst und sich mit der zunehmenden

Verdünnung der angewandten Lösungen verringert. Ein Maximum der Reduktionswirkung war hier nicht zu beobachten.

Zwischen der zur Sedimentation des Selens erforderlichen Zeit und der Menge des zugesetzten Natriumhydrosulfits besteht ein Zusammenhang, indem nämlich bei nur wenig Hydrosulfit die Sedimentation außerordentlich langsam erfolgt, während bei Anwesenheit größerer Hydrosulfitmengen schon nach wenigen Minuten alles ausgeflockt ist. In letzterem Falle tritt nach längerem Stehen des Selenniederschlags mit der elektrolythaltigen Flüssigkeit auch eine Umwandlung des roten Selens in seine schwarze Modifikation ein; eine Erscheinung, die nur hier zu beobachten ist.

Trotz alledem verläuft die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur nicht quantitativ. Erst bei Anwendung eines sehr erheblich großen Ueberschusses an Natriumhydrosulfit scheint annähernd vollständige Reduktion möglich zu sein.

6. Die Reduktion wässeriger Lösungen von seleniger Säure mittels verdünnter Lösungen von Hydrazinhydrat erfolgt ziemlich schnell. Ein Maximum der Reduktionswirkung wurde nicht beobachtet. Auch die Koagulation erfolgt bei jeder beliebigen Menge des Reduktionsmittels annähernd zu gleicher Zeit. Eine quantitative Ausfällung bei gewöhnlicher Temperatur konnte nicht festgestellt werden.

7. Hydraziniumchlorid und -sulfat wirken auf verdünnte wässerige Lösungen von seleniger Säure genau wie Hydrazinhydrat. Maximale Reduktionswirkung tritt nicht auf. Quantitative Ausfällung bei gewöhnlicher Temperatur scheint bei einem großen Ueberschusse des Reduktionsmittels möglich zu sein.

8. Beim Vergleiche der Reduktionsgeschwindigkeit ergab sich, daß unter der Einwirkung von schwefliger Säure und von Hydraziniumchlorid am schnellsten Selenabscheidung auftritt; dann folgt Hydraziniumsulfat und endlich Hydrazinhydrat. Natriumhydrosulfit wirkt von allen Reduktionsmitteln, die wir untersuchten, mit der größten Geschwindigkeit ein.

II.

1. Das aus wässerigen Lösungen von Selendioxyd durch schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedene Selen geht beim Schütteln mit Wasser kolloid wieder in Lösung. Das so gebildete rote disperse System ist fast ohne Rückstand filtrierbar und koaguliert außerordentlich langsam. Es bildet während der Sedimentation eine deutlich geschichtete Flüssigkeit, die oben klar blaustichigrosa bis

grüngelb, unten trübe rot ist. Auch nach vollständigem Absetzen läßt es sich wieder zu dem ursprünglichen Hydrosol aufschütteln.

2. Ein festes Hydrosol des Selens läßt sich durch vorsichtiges Eindunsten des nach 1 bereiteten Systems im luftleer gepumpten Exsikkator erhalten. Es bildet ein rotbraunes Pulver, von dem ein Teil in Wasser sehr leicht zu einem grüngelben Hydrosol löslich ist, während ein trübrotes Sol erst beim Verreiben des Pulvers mit Wasser entsteht.

3. Das durch Reduktion mittels Lösungen von primärem Natrium- und Ammoniumsulfit bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedene Selen ist ebenfalls reversibel, doch geht das durch das Natriumsalz gefällte Selen leichter wieder in den kolloiden Zustand über, als das durch die Ammoniumverbindung abgesonderte. Ferner setzen sich die in ersterem Falle entstehenden konzentrierten Sole schneller ab als die viel verdünnteren, durch primäres Ammoniumsulfit gebildeten.

4. Bei der Einwirkung von Natriumhydrosulfit bei gewöhnlicher Temperatur erhält man unter bestimmten Bedingungen reversible, beständige Sole, und zwar solange, als das molekulare Verhältnis der beiden Komponenten nicht größer ist als 1 $SeO_2 : 2—2,8\ Na_2S_2O_4$; bei einem größeren Ueberschusse an Natriumhydrosulfit sind die Fällungen zwar auch noch mit Wasser aufschüttelbar, doch koagulieren die so entstehenden Systeme innerhalb kürzester Zeit.

Infolge der hier unter bestimmten Bedingungen eintretenden Umwandlung des roten Selens in seine schwarze Modifikation konnte auch ein blauschwarzes Dispersoid erhalten werden, das aber sehr wenig beständig ist und, trotzdem es bei dem Filtrieren nur einen sehr geringen Rückstand auf dem Papier hinterläßt, sogleich wieder koaguliert.

5. Das durch Reduktion wässeriger Lösungen von seleniger Säure mittels verdünnter Hydrazinhydratlösung bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedene Selen ist nur in geringem Maße dann, wenn die selenige Säure ganz bedeutend im Ueberschusse ist, durch Wasser wieder in ein Kolloid überführbar. Im allgemeinen wird bei diesen Niederschlägen keine Reversibilität beobachtet.

6. Die durch Reduktion mittels Hydraziniumchlorid und -sulfat erzeugten Abscheidungen von Selen erwiesen sich als vollständig irreversibel.



Autoren-Register

zu „Kolloidchemische Beihefte", Band IV (1912/13)

BUCHDRUCKEREI ALBERT HILLE, DRESDEN-N.

KOLLOIDCHEMISCHE BEIHEFTE

(ERGÄNZUNGSHEFTE ZUR KOLLOID-ZEITSCHRIFT)

Monographien zur reinen und angewandten Kolloidchemie

herausgegeben von

DR. WO. OSTWALD

Privatdozent an der Universität Leipzig

BAND IV **HEFT 10—12**

INHALT:

DRESDEN und LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1913

Ausgegeben am 25. Juni 1913

Verzeichnis

der bis jetzt in den **„Kolloidchemischen Beiheften“** erschienenen Arbeiten.

Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N.

